

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS

**EXTRAÇÃO, ASSISTIDA POR PLASMA, DE LIGANTES ORGÂNICOS
DE PEÇAS PRODUZIDAS POR INJEÇÃO DE PÓS: ESTUDO DA
EXTRAÇÃO DOS COMPONENTES DE BAIXO PESO MOLECULAR.**

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS

WAGNER DA SILVEIRA

FLORIANÓPOLIS, MARÇO DE 2008

**EXTRAÇÃO, ASSISTIDA POR PLASMA, DE LIGANTES ORGÂNICOS DE PEÇAS
PRODUZIDAS POR INJEÇÃO DE PÓS: ESTUDO DA EXTRAÇÃO DOS
COMPONENTES DE BAIXO PESO MOLECULAR.**

WAGNER DA SILVEIRA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS E APROVADA EM
SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DOS MATERIAIS

Prof. Dr. ALOÍSIO N. KLEIN - ORIENTADOR

Prof. Dr. PAULO A. P. WENDHAUSEN - CO-ORIENTADOR

Prof^a. Dra. ANA MARIA MALISKA - COORDENADOR DO PROGRAMA

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Dr. ANA MARIA MALISKA

Prof. Dr. JOÃO CARDOSO DE LIMA

Prof. Dr. LIRIO SCHAEFFER

Aos meus Pais, Wanderli e Goreti.

Minha irmã Ândrea.

Agradecimentos

A Deus por me permitir alcançar mais um objetivo em minha vida.

Ao orientador deste trabalho, Professor Aloísio N. Klein, pela orientação, incentivo, investimento, tempo e paciência que contribuíram para a conclusão do trabalho e amizade.

Ao professor Paulo A. P. Wendhausen, pela co-orientação, confiança depositada e amizade.

A empresa Lupatech, em nome dos senhores Waldir Ristow, Ricardo Machado e Matheus Amorim pelo fornecimento de materiais para a pesquisa.

Ao amigo Euclides Bernardelli pelo auxílio durante todo o mestrado.

Aos colegas do laboratório Juliana, Leonardo, Jaime, Paulo, pela disposição em ajudar quando necessário e pelos momentos de descontração.

E a todos aqueles que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a minha formação e a realização deste trabalho.

Sumario

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

RESUMO

ABSTRACT

1. INTRODUÇÃO	2
2. HISTÓRICO	6
2.2. METALURGIA DO PÓ	9
2.2.1. MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO	10
2.2.1.1. PARTICULARIDADES DA MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO	10
2.2.2. MASSA DE INJEÇÃO	12
2.2.3. CARACTERÍSTICAS DOS PÓS	Error! Bookmark not defined.
2.2.4. ENGENHARIA DO SISTEMA LIGANTE	Error! Bookmark not defined.
2.2.4.1. PROPORÇÃO ENTRE PÓ E LIGANTE	Error! Bookmark not defined.
2.2.4.2. MISTURA DE PÓ E LIGANTE	Error! Bookmark not defined.
2.2.4.3 - GRANULAÇÃO	Error! Bookmark not defined.
2.2.4.4. MOLDAGEM / CONFORMAÇÃO	Error! Bookmark not defined.9
2.2.5. REMOÇÃO DO LIGANTE	20
2.2.6. EXTRAÇÃO POR PLASMA	23
2.3. SINTERIZAÇÃO	24
2.4. PLASMA: FUNDAMENTOS	32
2.4.1. DESCARGAS ELÉTRICAS	33
2.4.2. VARIAÇÃO DO POTENCIAL NO PLASMA.....	35
2.4.3. REGIÃO LUMINESCENTE	37
2.4.4. REGIÃO CATÓDICA	38
2.4.5. POTENCIAL FLUTUANTE	40
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	42
3.1 MATERIAIS	43
3.2. PROCESSAMENTO	Error! Bookmark not defined.
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES PRODUZIDOS	49
3.3.1. DENSIDADE	49
3.3.2. POROSIDADE, TAMANHO MÉDIO E FATOR DE FORMA DOS POROS	Error! Bookmark not defined.
3.3.3. MICROESTRUTURA	51

3.4 EXTRAÇÃO DE PARAFINA	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
3.4.1 SISTEMA CÁTODO ANÓDO CONFINADO	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1. Densidade, porosidade, tamanho médio e fator de forma dos poros.....	53
4.2 INFLUÊNCIA DA ÁREA CATÓDICA NA EXTRAÇÃO DA PARAFINA	54
4.3 EXTRAÇÃO DA PARAFINA EM DIFERENTES TEMPERATURASO	56
4.4 DIFERENTES TEMPOS DE EXTRAÇÃO DA PARAFINA	58
4.5 EXTRAÇÃO DO SISTEMA LIGANTE 2	61
5. CONCLUSÕES.....	64
6. REFERÊNCIAS	66

Lista de Figuras

Figura 1. Abrangência da moldagem de pós por injeção..	3
Figura 2. Coluna de Delhi na Índia..	6
Figura 3. Fluxograma da moldagem de pós por injeção.	10
Figura 4. - Condições de mistura existentes na prática: (a) excesso de ligante, (b) condição ótima e (c) excesso de pó [36, 32].....	16
Figura 5. - Injetora empregada em MPI (ARBURG GmbH + Co).....	19
Figura 7. Estrutura de peças produzidas por MIM durante o processo de remoção do ligante e sinterização.....	23
Figura 8. a) massa de pó compactado; b) primeiro estágio de sinterização: formação de contatos;c) estágio intermediário: densificação; d) estágio final: isolamento, arredondamento e coalescimento de poros.....	26
Figura 9. Mecanismos de transporte de matéria durante a sinterização: difusão superficial (1), evaporação e recondensação (2), difusão volumétrica (3) e difusão por contorno de grão (4)[30]..	27
Figura 10. Evolução da microestrutura: (a) peça injetada, (b) após remoção química do ligante, (c) após remoção térmica do ligante.	32
Figura 11. Característica Tensão x Corrente de diferentes tipos de descargas	34
Figura 12 – Representação esquemática do processo de plasma [60].....	35
Figura 13. Distribuição da Tensão numa Descarga Elétrica Luminescente	36
Figura 14. Interações que podem ocorrer durante o processo de bombardeamento iônico [62].....	40
Figura 15. Estrutura molecular dos polímeros	43
Figura 16 - Desenho esquemático da amostra injetada.	45
Figura 17. Reator PADS (a) Corte isométrico. (b) Reator PADS em operação na Steelinject.....	45
Figura 18 - Evolução da remoção de ligante com a temperatura [65].....	47
Figura 19 - Evolução da remoção de ligante para diferentes configurações de descarga [65].....	47
Figura 20 - Ciclo térmico de sinterização.	49
Figura 21. Catodo anodo confinado com variação da área catódica: (a)0,020 mm ² /mm ³ (b) 0,019 mm ² /mm ³ (c) 0,017 mm ² /mm ³	52
Figura 22 - Microestrutura do sistema ligante 1 e 2 (sem ataque). Error! Bookmark not defined	

Figura 23. Relação extração de parafina em função da relação Área Catódica/Volume útil (mm ² /mm ³).	55
Figura 24. Defeitos provenientes da extração incompleta da parafina. (a) bandeja, (b) detalhe da amostra.....	Error! Bookmark not defined.
Figura 25. Evolução da remoção de ligante para diferentes temperaturas e área catódica, para 10 horas de extração..	Error! Bookmark not defined.
Figura 26. Evolução da remoção de ligante para diferentes temperaturas tempo de extracao.....	Error! Bookmark not defined.
Figura 27. Evolução da remoção de ligante para diferentes temperaturas tempo de extração.....	Error! Bookmark not defined.
Figura 28. Evolução da remoção de ligante para diferentes temperaturas, tempo de extração 10 horas.....	Error! Bookmark not defined.
Figura 29. Evolução da remoção de ligante para diferentes temperaturas e tempo de extracao. Com a presença de plasma, sem a presenta de plasma..	Error! Bookmark not defined.
Figura 30. (a) formação de fuligem e uma película, (b) amostra sinterizada..	Error! Bookmark not defined.

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Características típicas e ótimas de pós para Moldagem de Pós por Injeção	Error! Bookmark not defined.
Tabela 2. Combinações entre ligante e solvente utilizados na remoção química solventes [34].	Error! Bookmark not defined.
Tabela 3. Efeito da taxa de aquecimento no aparecimento de defeitos na remoção térmica de parafina sob vácuo (13,3 Pa) no aço ABNT 316L [46].....	22
Tabela 4 - Comparação da produtividade e consumo entre o processo de extração convencional e o assistido por plasma na Steelinject [53].....	24
Tabela 5 - Variáveis de processamento da sinterização e seus efeitos [54].	29
Tabela 6. Componentes utilizados nos sistemas em estudo.	Error! Bookmark not defined. 4
Tabela 7. Extração e sinterização dos ligantes.	Error! Bookmark not defined. 8
Tabela 7 - Resultados de Densidade e Porosidade após sinterização.	53

RESUMO

Com o advento da tecnologia Moldagem de Pós por Injeção (MPI) a fabricação de peças pequenas, complexas, com alta precisão e baixo custo ganhou uma importância comercial crescente nos setores metálicos das principais indústrias tais como a automobilística, médica, aeroespacial e defesa. Usando pós, misturados com ligantes orgânicos apropriados, MPI transfere flexibilidade, facilidade do uso, e o custo relativamente baixo da moldagem por injeção de plástico aos setores metálicos e cerâmicos.

O longo tempo de processamento para obter o produto acabado é, entretanto, uma das principais limitações da utilização mais difundida dessa tecnologia, para a qual uma das principais limitações é a fase de extração, que consiste em remover o ligante orgânico das peças que foram moldadas. A necessidade de extrair com cuidado o ligante, e ao mesmo tempo evitar a deformação devido ao rompimento das partículas do pó, é uma das razões do longo tempo de processamento. Este trabalho de pesquisa demonstra a possibilidade de se utilizar o processo de extração e sinterização assistida por plasma (PADS) como uma adição ao estágio de extração.

O sistema ligante utilizado foi baseado em parafina (PW), etil vinil acetato (EVA) e polipropileno (PP). Os experimentos de extração foram realizados variando sistematicamente o tempo de extração, temperatura e a área catódica, de 50 a 100 cm².

Os resultados mostraram que a incorporação da extração e sinterização em um mesmo forno traz vantagens relativas à economia de energia, consumo de gás e tempo de processamento. O PADS pode ser usado para extração total do sistema ligante, mas algumas mudanças precisam ser feitas a respeito do sistema de ligante para se obter resultados apropriados de extração. Além disso, os resultados mostram que a taxa de extração da parafina, presente no sistema de ligante atual, pode ser melhorada aumentando a quantidade de elétrons presentes no ambiente do plasma. Tal aumento na geração do elétron pode ser promovido aumentando-se a área catódica.

Palavras chave: Extração assistida por plasma; Moldagem de pós por injeção, sistemas de ligantes orgânicos.

ABSTRACT

With the advent of Powder Injection Molding (PIM) technology the manufacturing of small, complex, high-precision and low-cost parts has gained increasing commercial importance in the metallic sectors of major industries such as automobile, medical, aerospace and defense . By using powders, mixed with appropriate organic binders, PIM transfers flexibility, ease of use, and relatively low cost of plastic injection molding to the metallic and ceramic worlds.

The long processing time to get a finished product is, however, one of the main restrictions to a more widespread use of this technology, for which a crucial step is the debinding phase, that consists of removing the organic binders from the parts once they have been molded. The need to carefully extract the binder, and at the same time avoid part deformation due to disruption of powder particles, is one of the reasons of such long processing times. This research works demonstrate the possibility of using plasma-assisted debinding and sintering (PADS) process as an add to the debinding stage.

The binder system used was constituted of paraffin wax (PW), ethylene-vinyl acetate (EVA) and polypropylene (PP). The debinding experiments were carried out varying systematically debinding time, temperature and cathodic area, from 50 to 100 cm².

Results have shown that the incorporation of debinding and sintering in the same furnace bring advantages regarding energy savings, gas consumption and processing time. PADS can be extended to full-debinding of feedstocks, but some changes must be undertaken regarding the binder system in order to obtain proper results in terms of binder extraction. Moreover results show that the debinding rate of paraffin wax, present in the actual binder system, can be improved by increasing the amount of electrons present in the plasma environment. Such an increase in electron generation can be promoted by increasing the cathodic area.

Key Words: debind assisted for plasma; Molding powder injection, organic binder system.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - INTRODUÇÃO E CONTEXTUALIZAÇÃO

A fabricação de materiais a partir de pós, freqüentemente chamada de tecnologia do pó, abrange materiais cerâmicos, metálicos e compósitos, e objetiva transformar, sem fusão, pós em componentes através do tratamento térmico de sinterização, que substitui a fusão clássica. No caso particular de metais e compósitos com matriz metálica, o termo metalurgia do pó é o mais consagrado.

Os materiais processados a partir de pós pertencem à classe de materiais particulados (powder materials ou particulate materials). Também são chamados de materiais sinterizados, por passarem pela etapa de sinterização durante o processamento.

Uma técnica alternativa na obtenção de componentes na sua forma final ou muito próxima é a moldagem de pós por injeção (Metal Injection Molding - MIM), anteriormente realizadas por usinagem, fundição ou compactação uniaxial de pós (metalurgia do pó convencional) com etapas posteriores. Faz-se a mistura do pó com um composto orgânico e a massa obtida é injetada em um molde, de maneira semelhante à injeção de plásticos. Após, com a polimerização dos ligantes, a massa metálica tem sua forma definida, onde atinge certo grau de resistência e pode ser manuseada e transportada para a etapa de sinterização.

Este processo apresenta custo mais elevado quando comparado ao processo convencional de metalurgia do pó. É indicado principalmente para pequenos componentes de geometria complexa e dimensões reduzidas em grandes lotes de produção, cuja fabricação seria onerosa através de outros métodos, conforme figura 1.

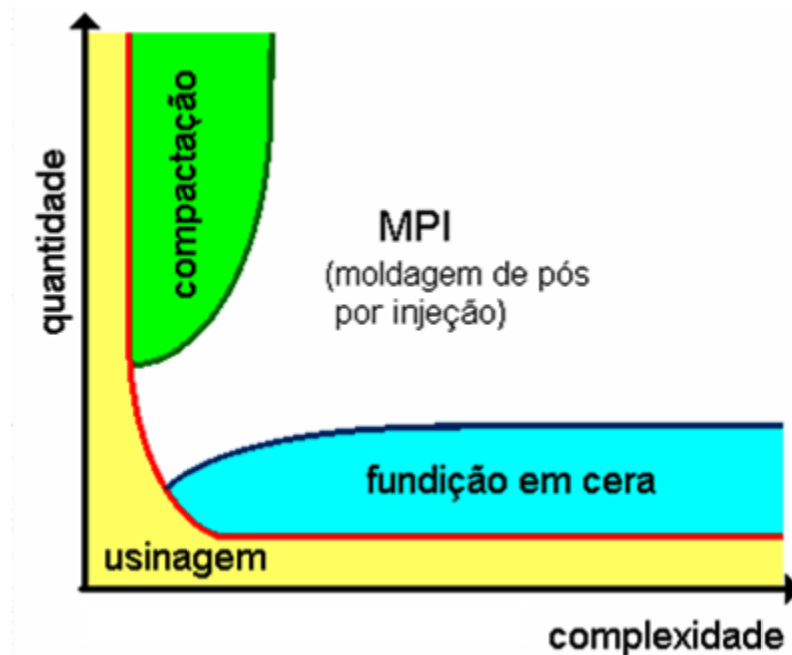


Figura 1. Abrangência da moldagem de pós por injeção.

Como a microestrutura presente no aço sinterizado é decorrente dos parâmetros de processamento (tempo, temperatura, composição química da atmosfera de tratamento, velocidade de aquecimento e resfriamento) e das características dos pós utilizados (morfologia e distribuição das partículas, compressibilidade e pureza química), qualquer alteração nesses parâmetros interfere na cinética da sinterização, e assim, varia a microestrutura da peça [1,2]. Ou seja, a matéria-prima e o processo de fabricação exercem significativa influência nas propriedades mecânicas e químicas do material.

Atualmente, vários sistemas de ligantes distintos são utilizados na Moldagem de Pós por Injeção. O presente trabalho concentra-se no estudo do processo de extração de ligantes assistido por plasma, recentemente desenvolvido no LabMat [3,4], e utiliza o sistema de ligantes HMB (High Melting Binder – ligante de alta temperatura) que é um sistema multicomponente.

A utilização de um sistema multicomponente de ligantes tem como objetivo promover a injeção de uma maneira adequada e garantir uma extração dos componentes de uma forma sequencial, garantindo a integridade estrutural da peça durante esta etapa, isentando-a de defeitos e garantindo sua qualidade. O sistema multicomponente de ligantes utilizado no presente é composto por: Polipropileno (PP), Parafina (PW), Etil Vinil Acetato (EVA), Amida Graxa e Antioxidante. A Extração deste sistema de ligantes ocorre em

duas etapas: a etapa química, na qual ocorre remoção dos componentes de mais baixo ponto de fusão e a etapa térmica, na qual ocorre a extração do componente de mais alto ponto de fusão, que possui a função de manter a integridade da peça até o início da sinterização. A etapa de extração química consiste basicamente na exposição dos componentes injetados a um vapor saturado e imersão ao solvente (hexano) a temperatura controlada. A ação do solvente consiste em dissolver quimicamente os componentes solúveis neste solvente, como é o caso da parafina, do EVA, da Amida Graxa e da Antioxidante. Entretanto, a remoção orgânica utilizando hexano possui desvantagens como a toxicidade dos gases, a alta inflamabilidade, geração de resíduos que necessitam de local adequado para seu depósito, além de ser um agente cancerígeno.

1.2 - OBJETIVOS

O presente trabalho possui o objetivo de desenvolver a extração de todos os componentes do sistema de ligantes orgânicos em um único ciclo térmico, assistido por plasma, ou seja, eliminar a etapa de extração química.

Sendo o processo de extração de ligantes orgânicos assistido por plasma algo recente, é necessário obter conhecimento e esclarecimento das reações e possíveis transformações que podem vir a ocorrer em componentes injetados, devido à interação do plasma como o mecanismo de remoção do ligante e com o processo de sinterização.

Sabe-se que o processo denominado PADS [3,4] (Plasma Assisted Debinding Process) usa a reatividade característica do plasma para degradar o sistema ligante. O plasma é criado por uma corrente elétrica gerada entre um anodo e catodo colocados em uma câmara com baixa pressão e atmosfera controlada. A energia dos elétrons secundários gerados pela descarga elétrica é transferida para as macromoléculas orgânicas por colisões inelásticas causando dissociação em pequenos radicais orgânicos (C_xH_y). Do mesmo modo, colisões inelásticas dos elétrons com moléculas de hidrogênio promovem essa dissociação, resultando em átomos que reagem com os radicais orgânicos C_xH_y evitando sua recombinação.

As moléculas C_xH_y originadas da dissociação do ligante têm pequeno peso molecular e estão em um estado gasoso dentro do reator, sendo removidas pelas bombas de vácuo.

O trabalho concentra-se em estudar a relação entre a área catódica e o volume útil, bem como, na geração de quantidades variáveis de espécies reativas para promover a dissociação das moléculas orgânicas do ligante. Para variar a relação foram confeccionados quatro diferentes catodos, cada um levando a uma relação entre área catódica/ volume útil distinta, ou seja, respectivamente 50, 75, 100 cm^2 .

Para a caracterização dos experimentos foram realizados ensaios de perda de massa do ligante, determinação da densidade aparente do componente sinterizado, retração dimensional e análise de imagem.

2 – REVISÃO DE LITERATURA

2.1 – METALURGIA DO PÓ

2.1.1 - HISTÓRICO

Os primeiros vestígios da utilização de produtos sinterizados encontraram-se na Antiguidade datados de 6000 anos a.C. Foram descobertos lingotes de ferro fabricados a partir de uma mistura de carvão e ferro em forno primitivo a baixas temperaturas, o qual possibilitava a confecção de peças através de forjamento [5].

Nesta época, tanto os egípcios quanto os incas já produziam utensílios a partir do pó de ferro e ouro, respectivamente. Outro exemplo mais recente da utilização da metalurgia do pó é a Coluna de Delhi na Índia, datada de 300 d.C., confeccionada a partir de aproximadamente 6,5 ton. de pó de ferro reduzido. A metalurgia do pó se tornou um processamento importante no início do século XVII quando foram produzidos componentes a partir do pó de platina e moedas a partir do pó de cobre, prata e chumbo.



Figura 2. Coluna de Delhi na Índia.

O primeiro desenvolvimento industrial da metalurgia do pó ocorreu em 1910 com a fabricação de fios de tungstênio dúcteis a partir do pó de tungstênio para uso em lâmpadas elétricas. Esta técnica de produção utiliza aquecimento resistivo e é utilizada até hoje como método para fabricação de filamentos incandescentes.

A metalurgia do pó teve um grande desenvolvimento durante a Segunda Guerra Mundial, a tecnologia foi utilizada principalmente na fabricação de alguns produtos de aplicação militar. Nesta época, a fabricação de materiais sinterizados ainda era restrita, já que a técnica de sinterização não era dominada e não permitia obter melhores propriedades mecânicas além de o preço final ser alto. Foram necessários alguns anos se passarem e o desenvolvimento de outros conhecimentos em diferentes domínios para superar esta etapa, em particular evitar a usinagem, após a sinterização [5]

A partir de 1960 começou-se utilizar a metalurgia do pó, nos Estados Unidos, para materiais metálicos densos através do forjamento do pó. Nas décadas de 70 e 80, desenvolveram-se técnicas para ligas especiais aplicadas à engenharia (ligas refratárias, superligas sinterizadas, ligas endurecidas por dispersão, etc.), como a compactação isostática a quente, técnicas de solidificação rápida e em especial a tecnologia de moldagem por injeção.

A moldagem de pós por injeção (MPI) é uma tecnologia derivada dentre as variantes da metalurgia do pó, a qual possui como vantagens sobre a técnica de metalurgia do pó obtenção de melhores propriedades mecânicas, complexidade geométrica e é mais econômica quando se têm grandes lotes de produção. Embora seja uma tecnologia mais recente, já se apresenta em fase de amplo desenvolvimento científico e tecnológico.

A utilização da técnica de moldagem de pós por injeção teve o seu desenvolvimento em 1920, quando se tem o primeiro registro de uma peça produzida por esta técnica: uma parte cerâmica de uma vela de ignição [6].

Devido às dificuldades do processo, a técnica foi pouco usada até o final da Segunda Guerra Mundial. A partir de 1970, o processo de moldagem de pós por injeção retomou o seu desenvolvimento. Nos anos 80, o processo já estava se consolidando, sendo que o reconhecimento desta técnica como um autêntico processo de fabricação ocorreu em 1987.

Nos dias atuais, a moldagem de pós por injeção compete diretamente com diversas técnicas, tais como: microfusão, fundição em cera perdida, usinagem e compactação de pó [7]. O seu lugar de destaque entre as técnicas de processamento de materiais a partir do pó pode ser explicado em função da capacidade de produzir componentes com geometria complexa e tolerâncias dimensionais equivalentes às apresentadas pela fundição de precisão e com a flexibilidade de escolha de material encontrada na metalurgia do pó [8].

Por aliar a versatilidade e produtividade da moldagem por injeção às propriedades inerentes dos materiais metálicos e cerâmicos, a moldagem de pós por injeção tem se tornado um mercado altamente promissor. O mercado global da PIM movimentou cerca de 700 milhões de dólares em 2000, e se o crescimento atual for mantido, essa movimentação pode chegar facilmente a 2 bilhões de dólares em 2008 [9].

Um reflexo deste crescimento pode ser percebido pelo aumento anual do número de aplicações de artefatos produzidos por PIM. Devido à inerente versatilidade deste processo de transformação, este é utilizado para a fabricação de distintos de peças as mais diversas aplicações, tais como: fabricação de implantes ósseos, “*brackets*” ortodônticos, instrumentos musicais, armas de fogo, magnetos para controle de “drives” de disco rígido em computadores ou peças para transmissão e rotores de turbocompressores em automóveis. Assim, a quantidade de patentes submetidas e registradas também apresentou um grande crescimento na última década [10-23]. Além disto, esta técnica tem se mostrado economicamente competitiva na produção de peças metálicas e cerâmicas quando comparada a técnicas convencionais de transformação destes materiais, como a usinagem, a compactação uniaxial de pós, a colagem de barbotina e a compactação isostática.

2.1.2. PROCESSAMENTO VIA COMPACTAÇÃO DE PÓS

A metalurgia do pó é um processo que utiliza pós metálicos para a fabricação de peças. Tem como possibilidade a obtenção de materiais e componentes já na sua forma final, com tolerâncias dimensionais estreitas e propriedades finais excelentes [24,25], sem ou quase nenhum acabamento posterior e com alto índice de aproveitamento de material, grandes lotes de

produção e propriedades químicas e mecânicas tornam este processo mais atrativo e competitivo que as técnicas convencionais [26]

O processamento de materiais via metalurgia do pó por compactação de pós baseia-se fundamentalmente nas seguintes etapas: obtenção e mistura dos pós, sua compactação em uma matriz na dimensão e forma final do produto e a sinterização em condições controladas de temperatura, tempo e atmosfera. Inúmeras operações adicionais podem ser feitas após a etapa de sinterização conforme as exigências do produto.

Devido às limitações técnicas da compactação de pós, como gradientes de densidade que ocorrem ao longo do material, incapacidade obtenção de roscas e incapacidade de confecção de detalhes perpendiculares ao eixo da compactação, outros processos de consolidação dos pós estão sendo largamente desenvolvidos, tais como: a) moldagem de pós por injeção; b) extrusão de pós; c) laminação de pós; d) forjamento a frio e a quente de pós.

Dentre estas variantes da metalurgia do pó, a moldagem de pós por injeção encontrou espaço na indústria principalmente pela capacidade de produzir competitivamente grandes volumes de componentes com geometrias bastante complexas. Além de apresentar propriedades mecânicas superiores em relação a as técnicas de compactação uniaxial em matriz, em decorrência da maior sinterabilidade destes pós e das maiores temperaturas de sinterização praticadas, obtém-se densidades mais elevadas e, portanto, menor porosidade residual. É uma tecnologia mais recente e se apresenta ainda em fase de amplo desenvolvimento científico e tecnológico.

2.1.3. MOLDAGEM DE PÓS POR INJEÇÃO

O processo de fabricação de peças via moldagem de pós por injeção consiste na mistura do pó metálico com um ligante polimérico, produzindo uma massa homogênea com viscosidade adequada à injeção em matrizes, semelhante à injeção de polímeros. Para a obtenção do componente final seguem-se ainda as etapas de remoção do ligante e a sinterização [27,28]. A figura 3 mostra o fluxograma do processo de metalurgia do pó via moldagem por injeção.

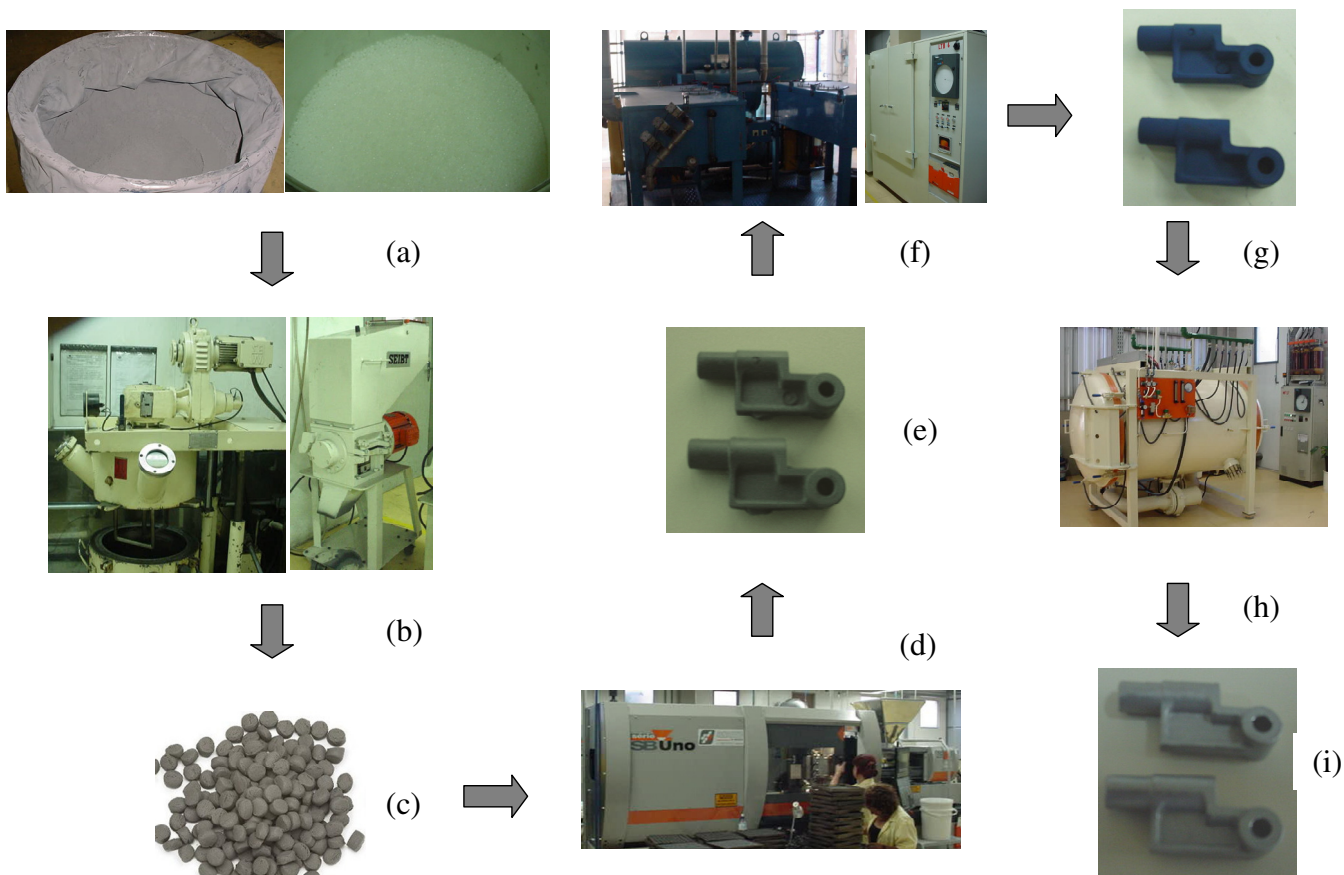


Figura 3. Fluxograma do processo de moldagem de pós por injeção: (a) seleção de material (pó e veículo orgânico), (b) mistura, (c) granulação, (d) injeção, (e) peça verde, (f) remoção do ligante de baixo peso molecular, (g) peça após remoção do ligante de baixo peso molecular, (h) sinterização, (i) peça sinterizada.

Particularidades da moldagem de pós por injeção

- Utilização da matéria-prima de forma mais eficiente;
- Obtenção de efeitos microestruturais especiais (porosidade controlada em buchas auto-lubrificantes e filtros metálicos);
- Obtenção de densidades uniformes e próximas dos materiais idênticos fundidos ou conformados;
- Menor consumo de tempo e energia;
- Um processo mais limpo e seguro;
- Menor custo de investimento para a fabricação de um novo componente;

- Redução ou eliminação das perdas de material ou produção de sucata;
- Combinação de substâncias metálicas com materiais não-metálicos (materiais de fricção e escovas coletoras);
- Possibilidade de se fabricar vários componentes na forma final, com boa precisão dimensional, bom acabamento (eliminação de qualquer excesso de material na forma de rebarba) e sem necessidade de operações adicionais;
- Possibilidade de produzir componentes impossíveis tecnicamente de serem fabricados por outra técnica. Por exemplo: metal refratário (tungstênio, molibdênio), metal duro (carbonetos sinterizados de tungstênio, titânio), etc.
- Necessidade de produção de grandes lotes, devido ao custo elevado do maquinário;
- Dificuldade de produção de pós com as características necessárias;
- Elevado custo dos pós devido às características especiais requeridas dos mesmos;
- A precisão dimensional, para materiais obtidos via moldagem de pós por injeção usualmente encontrada em torno de 0,3%. No entanto, não é fácil atingir este nível de precisão [29].

Massa de injeção

A massa de injeção é a mistura do pó com o ligante (polímero e demais produtos orgânicos) e suas propriedades dependem das características e da proporção de ambos. A mistura é normalmente realizada em temperaturas que garantam a liquefação do ligante, para assim obter uma massa de injeção com boa homogeneidade, evitando a formação de defeitos que não possam ser removidos nas etapas subseqüentes do processo. O tempo de processamento depende da geometria da cavidade, viscosidade da mistura e pressão de injeção.

As operações de mistura e homogeneização são realizadas a seco em misturadores que promovam uma alta taxa de cisalhamento igualmente distribuída em toda a câmara, (como o misturador em Y ou misturador duplo cone) ou uma mistura mais profunda (moagem). O resultado destas operações depende do tamanho e da forma das partículas. Uma mistura heterogênea leva a variação na composição química ao longo do volume do material.

Características dos pós para a moldagem de pós por injeção

A matéria-prima da metalurgia do pó constitui, mais que na maioria dos processos metalúrgicos convencionais, um fator básico, principalmente no que se refere à sua uniformidade. O processo de produção do pó determina o tamanho, a forma, a microestrutura, a composição química das partículas e o custo [30].

Vários são os métodos desenvolvidos para a produção de pós metálicos. Estes podem ser agrupados em diferentes classes: reações químicas e decomposição, atomização de metais fundidos, processamento mecânico de materiais sólidos, deposição eletrolítica. A escolha do processo mais adequado depende das propriedades mecânicas, físicas e químicas de cada material a ser convertido em pó, bem como das características desejadas do pó em função da aplicação. Um mesmo pó pode ser obtido por mais de um método.

A Morfologia, o tamanho, a distribuição de tamanho das partículas e a fração volumétrica de pó adicionada à mistura influenciam significativamente no comportamento desta e, conseqüentemente, nas propriedades finais do componente sinterizado [31].

O pó metálico usualmente utilizado no processo de injeção apresenta características peculiares, conforme tabela 1.

Para se alcançar altos níveis de densificação nos componentes injetados sinterizados é de fundamental importância que o tamanho de partícula seja pequeno. Pós de tamanho de partícula menor sinterizam mais rapidamente devido ao maior número de contatos entre partículas por unidade de volume. Além disso, empregam-se pós muito finos pela necessidade de obterem-se características reológicas adequadas à injeção; o tamanho médio da partícula é de 10 micrometros (nos processos convencionais são 100 micrometros).

Tabela 1 - Características típicas e ótimas de pós para Moldagem de Pós por Injeção [33]

Atributos	Típico	Ótimo
Tamanho médio de partícula (μm)	0,5 a 25	2 a 8
Faixa de distribuição	Intermediário	Larga ou estreita
Densidade aparente (%)	35 a 60	> 40
Densidade batida (%)	50 a 65	> 55
Razão de aspecto	1,0 a 1,5	1,2 a 1,5
Ângulo de repouso (o)	40 a 100	> 50

Engenharia do sistema ligante na moldagem de pós por injeção

O ligante tem por função transportar o pó durante a etapa de moldagem e mantê-lo homogeneamente empacotado na forma desejada até que se inicia a etapa de sinterização. Porém deve ser eliminado sem que apresente vestígio [34].

O sistema ligante consiste em uma mistura de compostos orgânicos, constituído usualmente de polímeros termoplásticos, óleos, lubrificantes e ceras. Esses polímeros devem ser facilmente removidos durante a etapa de extração dos ligantes e não pode influir na composição química da liga. Todavia, deve-se conhecer os seus efeitos destes sobre as propriedades do produto final.

O objetivo do sistema ligante é envolver cada partícula do pó durante as etapas de injeção e conformação, produzindo uma massa que apresente comportamento plástico na temperatura de injeção. Outra função do ligante é garantir a integridade física dos componentes injetados durante o manuseio antes da sinterização. Além de permitir algumas operações secundárias em que a integridade física fique comprometida.

No processo de moldagem de pós por injeção, o sistema ligante utilizado é usualmente formado por polímeros termoplásticos e ceras, a fim de que a mistura adquira as características necessárias, já que apenas um polímero não satisfaz plenamente todos os requisitos necessários. Comumente se

empregam sistemas multicomponentes com diferentes temperaturas de fusão e de composição o que permite a remoção seletiva [30, 35].

As propriedades que se espera que o sistema ligante apresente são:

- Polímeros de baixo peso molecular e cadeia molecular curta, o que facilita o escoamento da mistura durante a moldagem do componente. Ex: parafina, cera de abelha, cera de carnaúba, etc.;
- Polímeros de cadeia grande, que possuem rigidez suficiente para promover uma boa sustentação e resistência ao moldado, principalmente na etapa inicial de remoção do ligante. Ex: polipropileno, poliestireno, acetato de vinil etila, etc.
- Molhabilidade, cujo aumento permite maior carga de sólidos no ligante e melhor efeito de capilaridade, facilitando a extração térmica.
- Surfactante, que reduz a tensão superficial de líquidos, aumentando a coesão e a molhabilidade entre o ligante e as partículas. Ex: ácido esteárico, etc. (Bose, 1995; Incropera & Witt, 1992).
- Expansão térmica semelhante à das partículas e pequena mudança de volume durante a fusão, fator importante para a manutenção da integridade física.
- O ligante não deve ser agressivo ao pó.
- Deve apresentar uma boa adesão ao pó e molhar a superfície a fim de proporcionar uma boa fluidez à mistura.
- Deve ser facilmente removível e os produtos de sua decomposição não devem ser tóxicos.

A utilização de um ligante multicomponente propicia também a retirada seletiva do ligante, garantindo assim, a retenção da forma do componente durante a sinterização.

É evidente que a introdução de um ligante plástico à mistura exige a etapa de remoção deste aditivo antes da sinterização [8] O sistema de componentes de peso molecular mais baixo é removido primeiro e deixa canais porosos por onde sai o segundo componente em uma temperatura mais alta.

Este segundo polímero que se degrada a uma temperatura mais alta é chamado de polímero “*esqueleto*” ou “*back bone*” e é responsável por preservar a forma da peça. Com o aumento da temperatura, esse polímero começa a se degradar e a interação entre ligante e partícula é totalmente substituída pela força de coesão entre as partículas e pela formação de contatos de sinterização, que passam então a garantir a integridade da forma.

Proporção entre pó e ligante

A seleção adequada do pó e do ligante é tão importante quanto à definição da proporção de material particulado e orgânico na mistura, que é denominado de carregamento sólido. Este pode existir em três condições: excesso de ligante, condição ótima e excesso de pó, conforme figura 4 [36]. A proporção entre pó e ligante é um fator determinante para o sucesso das etapas de processamento subsequentes.

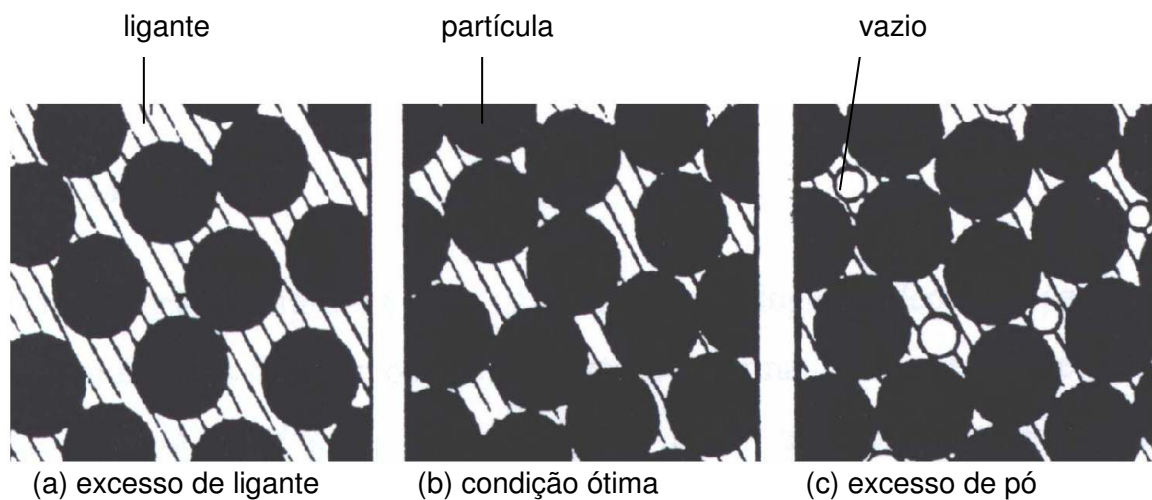


Figura 4. - Condições de mistura existentes na prática: (a) excesso de ligante, (b) condição ótima e (c) excesso de pó [36, 32].

Um excesso de ligante resulta em:

- a) Maior tempo para a remoção;
- b) Maior retração dimensional durante a sinterização e problemas dimensionais pela possibilidade do ligante se separar do pó na etapa de moldagem e

c) Possíveis heterogeneidades no componente moldado e.

Uma quantidade de ligante insuficiente resulta em um aumento da viscosidade da massa de pós, dificultando a moldagem do componente e a ocorrência de vazios pela falta do ligante que causarão defeitos em etapas posteriores. A condição ótima ou de carga crítica é aquela em que o ligante preenche todos os vazios entre as partículas de pó, mantendo uma baixa viscosidade na massa, ou seja, todas as partículas de pó estão uniformemente cobertas por uma fina camada de ligante [34].

Mistura dos pós com os ligantes

A obtenção de uma mistura pó-ligante homogênea é essencial para a produção de peças sem defeitos. O processo de mistura tem como finalidade:

- Dispersar os aglomerados do pó;
- Recobrir as partículas com camada fina de ligante
- Obter uma massa homogênea livre de poros.

Uma mistura completamente homogênea reduz o problema de separação pó-ligante e garante um bom fluxo do material dentro da cavidade do molde [25], ao passo que, um material pobremente misturado acarreta principalmente a distorção da peça durante a sinterização [37].

A mistura pode começar pela adição de pó ao ligante a seco ou pela adição de pó ao ligante fundido. Normalmente este último procedimento é mais comum. Para conseguir homogeneidade adequada do pó e ligante, necessariamente a mistura terá que ser realizada em temperaturas nas quais o ligante fique fundido. No entanto, a temperatura de mistura deve ser controlada para evitar a degradação do ligante. A dispersão do pó no ligante é melhorada quando a mistura é realizada em temperaturas menores, uma vez que nestas condições tem-se maior cisalhamento em consequência do aumento da viscosidade da suspensão. Isso resulta na quebra mais eficiente de aglomerados [38].

Um dos problemas mais persistentes que impedem a obtenção de uma mistura bem dispersada e homogênea é a presença de grande número de

aglomerados, que normalmente estão associados com o pequeno tamanho de partícula, especialmente aquelas com formas irregulares [34]. Quando aglomerados estão presentes exige-se maior tempo de mistura para atingir a homogeneidade. Pode-se quebrar os aglomerados pelo uso de maior taxa de cisalhamento ou pelo aumento da viscosidade da suspensão ocasionado por uma redução de temperatura [39]. O uso de aditivos tais como oleatos e estearatos também ajudam quebrar os aglomerados. Pode-se notar também que é possível reduzir substancialmente os aglomerados, dependendo da seqüência na qual os vários elementos são adicionados à mistura. As características da superfície do pó e a compatibilidade dos diferentes componentes de ligante determinam a seqüência da adição [40]

A reometria capilar é a melhor técnica para se avaliar o grau de homogeneidade de uma mistura [41]. Essa técnica consiste em passar a mistura (pó-ligante) fundida através de um tubo capilar, onde a pressão é medida por um transdutor. Para uma suspensão pobremente misturada, o reômetro capilar registra uma pressão maior e com grandes flutuações durante o ensaio. Para uma mistura homogênea, essa pressão, além de ser menor, praticamente fica estável no decorrer do tempo.

Na escolha de um misturador, a maior preocupação é quanto à garantia de uma mistura dispersiva. Os equipamentos usados para misturar o pó cerâmico com o ligante incluem os de baixa intensidade de mistura, como o misturador de duplo rotor, a extrusora de rosca simples e os misturadores de alto cisalhamento, como o moinho de duplo rolo e a extrusora de dupla rosca [37]. O emprego do último equipamento consegue melhor homogeneidade da mistura, uma vez que o material é forçado a passar através de uma estreita passagem, onde é submetido às altas taxas de cisalhamento. De modo geral, equipamentos de altas taxas de cisalhamento melhoram a eficiência da mistura. Equipamentos muito sofisticados, como misturadores de alta velocidade, não oferecem nenhuma vantagem em termos de homogeneidade da mistura, pelo contrário, têm acarretado risco de contaminação proveniente do desgaste desses equipamentos [43].

Granulação da mistura

Preparar o material para moldagem por injeção é a etapa final do processo de mistura. Geralmente ele é preparado pela granulação da mistura a frio por um granulador tipo faca. A granulação da mistura tem como finalidade básica: facilitar o transporte e carregamento na unidade injetora. O granulador consiste de uma extrusora dotada de uma lâmina giratória na saída do material. O material é aquecido nesse equipamento e forçado para o bico da extrusora, onde é formado um filete de seção uniforme. Esse filete é resfriado e cortado na saída do equipamento para formar pequenos grânulos.

Os grânulos têm tipicamente um tamanho de aproximadamente 4 mm [34]. Granulação muito fina do material pode agravar problemas durante a injeção como aprisionamento do ar na peça moldada e entupimento do bico da injetora [43].

Por outro lado, grânulos muito grandes não conseguem ser transportados pelo fuso da injetora ou podem dificultar a fusão dos mesmos no início da moldagem.

Moldagem / conformação

Nesta fase do processo obtém-se a forma do componente desejado. Na moldagem de pós por injeção, o ligante adicionado aos pós fornece à mistura características de fluxo viscoso, ajudando a preencher homoganeamente toda a matriz. As pressões de compactação são aplicadas nas matrizes isostaticamente. A forma da cavidade do molde deve permitir uma distribuição progressiva da mistura de pós para prevenir a separação do pó do ligante, mantendo a densidade do pó e gradientes de sedimentação em níveis aceitáveis.

A moldagem é realizada em equipamentos similares aos utilizados no processamento de polímeros termoplásticos convencionais. Algumas modificações são introduzidas na máquina injetora, a fim de prevenir eventual desgaste abrasivo a ser provocado pelas partículas de pó, e assegurar uniformidade no preenchimento do molde [44]



Figura 5. - Injetora empregada em MPI (ARBURG GmbH + Co)

A figura 5 mostra uma injetora industrial empregada em MPI e a figura 6 mostra esquematicamente o processo de moldagem, durante a qual, a temperatura e a pressão da massa são controladas enquanto esta é levada à cavidade e até o resfriamento e extração da peça [25, 30].

A máquina injetora normalmente é dotada de várias regiões aquecidas, responsáveis pelo aquecimento gradativo da massa de pós a ser injetada. O ciclo de moldagem consiste em adequar a temperatura de cada região e programar a máquina para as operações de fechamento do molde, injeção, recalque e abertura do molde [8]. Inicialmente, a mistura é aquecida e cisalhada pelo movimento rotatório do fuso. Após, o fuso comprime o material e preenche a cavidade do molde.

Após o término da injeção, o componente injetado é resfriado, o que aumenta a sua resistência, viabilizando o posterior manuseio seguro do mesmo. Após a injeção é realizada a etapa de remoção do ligante.

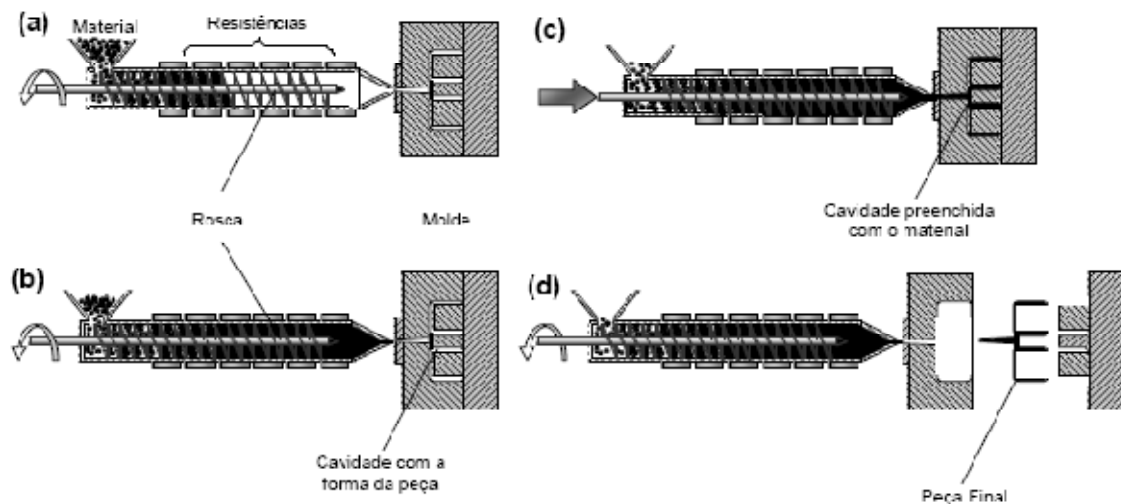


Figura 6. - Processo de moldagem por injeção.

Remoção do sistema ligante

A etapa de remoção do ligante (denominada de “debinding” em inglês) consiste em extrair o material orgânico do componente injetado. É a etapa mais crítica do processo, pois a remoção incorreta pode provocar a quebra da peça. A qualidade da remoção do ligante depende do preenchimento homogêneo do molde e da ausência de tensões residuais no componente moldado. Durante a remoção, a interação partícula-ligante é gradualmente substituída pela força de coesão entre as partículas e início de formação de contatos de continuidade de matéria, ou seja, contatos de sinterização [45]. Após a remoção total do ligante, o mecanismo que possibilita a retenção da forma do moldado é à força de atrito entre as partículas e os insipientes contatos de sinterização gerados durante a etapa térmica de extração.

Existem várias técnicas empregadas na remoção do ligante, dependendo do tipo de ligante e do pó utilizado, do custo e de disponibilidade de equipamento. Entre elas, têm-se: remoção térmica (neutra, redutora, oxidante, a vácuo, leito poroso), a catalítica, química (imersão em solvente, solvente em vapor, supercrítica), a assistida por plasma. As que mais têm sido difundidas são a extração química e a degradação térmica, que utilizam solventes e temperatura, respectivamente.

Na extração química os constituintes voláteis do ligante (menor peso molecular) são gradualmente dissolvidos através de um fluido (reagente químico), com ou sem aquecimento, deixando primeiramente, finos canais de poros. Após, com uma maior penetração do solvente, os poros já existentes crescem em tamanho e novos começam a aparecer. A eliminação do componente solúvel do sistema ligante da peça injetada origina uma estrutura com porosidade aberta que favorece a saída segundo polímero que se degrada a uma temperatura mais alta (chamado de polímero “*esqueleto*” ou “*back bone*”) que deve ser eliminado na etapa de extração térmica posterior.

A tabela 2 apresenta algumas combinações de polímeros e solventes [34].

Tabela 2. Combinações entre ligante e solvente utilizados na remoção química [34]

Polímero solúvel	Polímero Insolúvel	Solvente
Parafina	Polipropileno	Heptano, Hexano
Cera de Carnáúba	Polietileno	Tetracloroeto de Carbono
Polietilenoglicol	Poliacetal	Água

A remoção térmica ocorre por mecanismos de evaporação e fluxo capilar através de calor, que causa mudança de fase ou degradação do polímero. O ligante então se torna fluido e escoar lenta e gradualmente do meio poroso. As atmosferas para a remoção térmica podem ser várias: em meio oxidante, em atmosfera neutra ou redutora, a vácuo, em leite poroso ou por plasma[30-45yu].

Deve-se ter muito cuidado na escolha do ciclo de remoção, em especial, com as taxas de aquecimento, que podem propiciar o aparecimento de defeitos, conforme apresentado na tabela 3 [46]. Taxas inadequadas de aquecimento levam o polímero à decomposição, antes mesmo da evaporação, resultando em resíduos de carbono no moldado [48] Isto ocorre devido à ocorrência de oclusão de gases durante a volatilização e expansão do ligante,

originando elevadas pressões dentro dos poros. Estas pressões podem quebrar os contatos mecânicos entre as partículas e gerar falhas.

Tabela 3. Efeito da taxa de aquecimento no aparecimento de defeitos na remoção térmica de parafina sob vácuo (13,3 Pa) no aço ABNT 316L [46].

Temperatura (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Defeito
Até 100	1	Nenhum
Em 100	1,5	Trinca
Em 100	2,5	Bolhas
Em 350	2,5	Nenhum

Durante o debinding térmico, a peça é pré-sinterizada, permitindo sua manipulação em operações como a remoção de rebarbas e o próprio transporte até o local de sinterização, onde será consolidado em atmosfera controlada.

Na extração do ligante por plasma o ligante é bombardeado por elétrons, o que proporciona uma maior taxa da extração em comparação a extração térmica. O plasma apresenta uma região equipotencial com elétrons secundários, chamada região luminescente, onde o choque destes elétrons na superfície das peças proporciona a quebra das cadeias poliméricas, resultando em gases que são facilmente removidos.

A aplicação destas duas técnicas permite uma eficiente extração do ligante. Além disso, é a etapa mais demorada de todo o processo de moldagem de pós por injeção [49]. A etapa de extração química demanda de 12 a 16 horas e a de remoção térmica de 42 a 64 horas, dependendo do tamanho das peças.

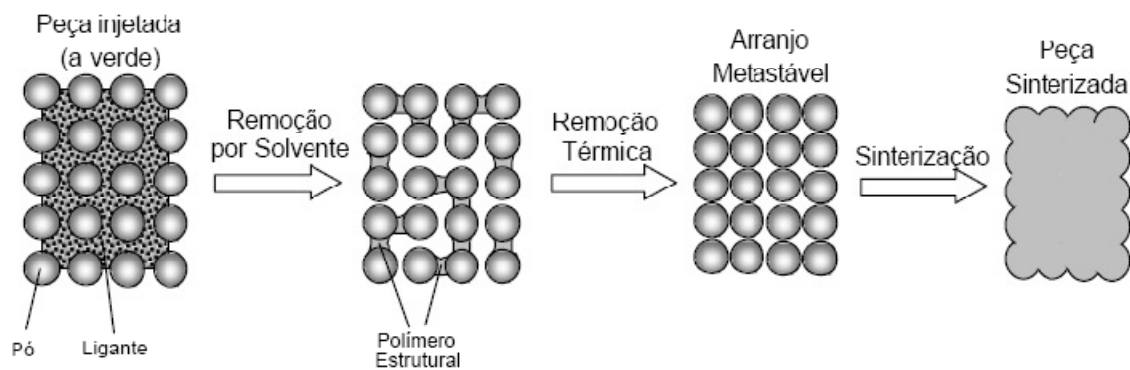


Figura 7. - Estrutura de peças produzidas por MIM durante o processo de remoção do ligante e sinterização.

Sinterização

A sinterização pode ser definida como um tratamento térmico, sob condições controladas de temperatura, tempo, atmosfera e velocidade de aquecimento e resfriamento, onde uma massa de pós ou compactado poroso perde a sua identidade pela formação de continuidade de matéria entre as partículas e adquire as propriedades desejadas de densidade, dureza e resistência mecânica.

No processo de moldagem de pós por injeção, a sinterização é a principal responsável pela densificação do material, já que durante a moldagem as partículas de pó não sofrem qualquer tipo de deformação plástica [54].

O processo de sinterização pode ser subdividido em três estágios, conforme figura 8:

- Formação de contatos: os contatos mecânicos formados entre duas partículas durante a compactação ou pelo empacotamento natural das partículas tornam-se contínuos, formando o pescoço, denominado de contato de sinterização ou “neck”, mas ainda é possível identificar individualmente as partículas. A estrutura do poro é aberta e completamente interconectada, e a forma do poro é totalmente irregular;
- Densificação: crescimento acentuado e contínuo dos necks. O compactado apresenta duas fases distintas (matéria sólida densificada e porosa), aonde as partículas perdem a identidade

da matriz. Nesta etapa, acontece um acentuado crescimento de grão e formação de rede interconectada de poros de geometria regular, aonde os contornos de grãos deslocam-se de poro em poro. Neste estágio, ocorre a maior parte da retração linear, e, portanto, as características do componente são predominantemente obtidas nesta fase intermediária;

- Isolamento, arredondamento e coalescimento dos poros: este processo é governado pela temperatura, pelo tempo, pela atmosfera de sinterização e pela composição química do sistema. É o estágio final da sinterização, onde os eventos listados ocorrem simultaneamente, conjugado a um excessivo crescimento de grão. A densificação do componente está entre 90 e 95% da densidade teórica.

A etapa de sinterização caracteriza-se por uma grande retração dimensional dos componentes, já que após a remoção do ligante, o componente encontra-se com uma imensa rede de poros interconectados. O processo de moldagem de pós por injeção apresenta usualmente uma retração linear superior a 10%, e em algumas situações pode atingir valores da ordem de 30%.

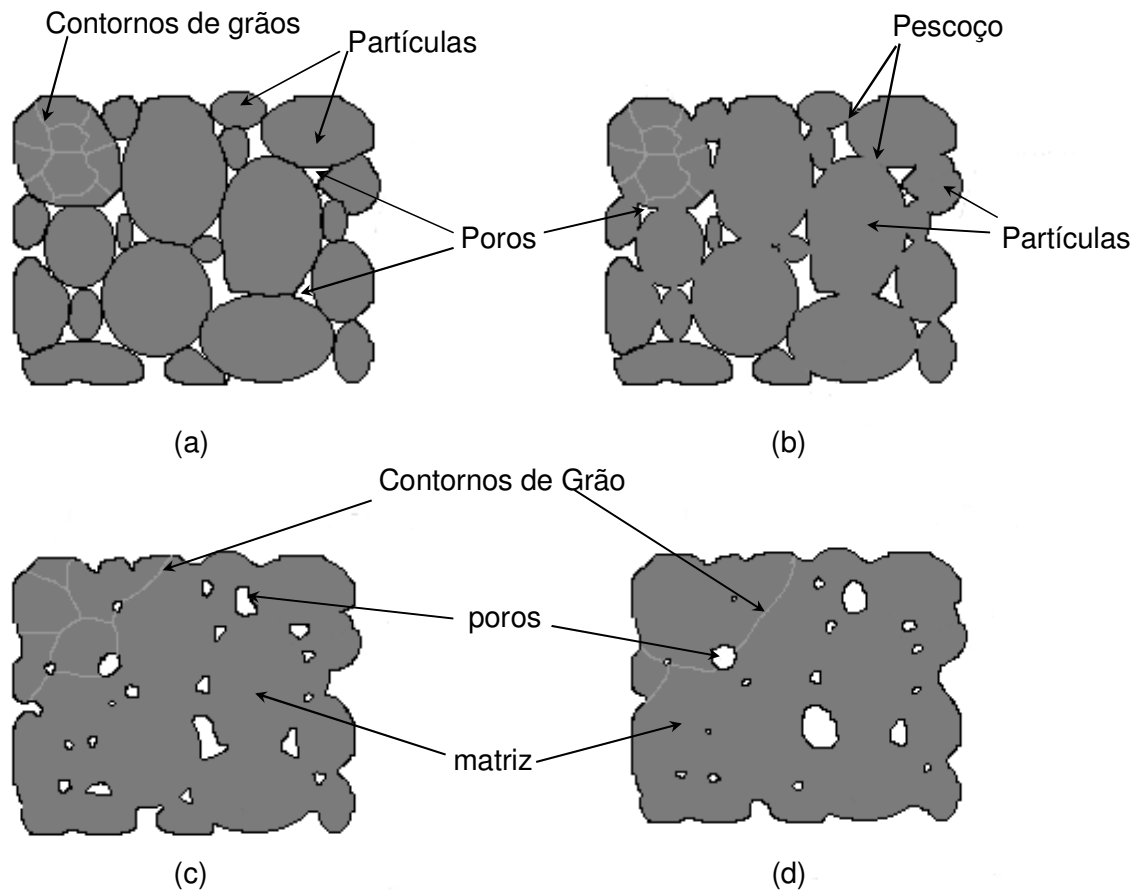


Figura 8. a) massa de pó componente verde; b) primeiro estágio de sinterização: formação de contatos; c) estágio intermediário: densificação; d) estágio final: isolamento, arredondamento e coalescimento de poros.

A sinterização, entendida termodinamicamente como o transporte de matéria ativada termicamente, pode ser governada por diferentes mecanismos de transporte de massa, que são principalmente processos de difusão. Na prática, existem também interações gás-sólido e outras reações entre os componentes e a mistura de pós do processo [30]

Os mecanismos de transporte podem ser divididos em duas classes:

Movimento individual de átomos ou íons: difusão superficial, difusão volumétrica, difusão em contornos de grãos, evaporação e recondensação;

Movimento coletivo: fluxo plástico, fluxo viscoso, deslizamento em contorno de grão e rotação de partículas.

Apesar dos mecanismos atuarem simultaneamente, um ou outro é mais representativo que os demais. Para materiais ferrosos, os mecanismos de

transporte mais significativos são os que atuam através do movimento individual de átomos, representados na figura 5. São eles:

Difusão superficial: onde há grande mobilidade atômica, permitindo que átomos “migrem” para a região do neck (esquemático na seta 1);

Evaporação e recondensação: de alguns átomos de regiões convexas (onde a pressão de vapor é maior) para o neck, que sendo uma região côncava tem menor pressão de vapor (esquemático na seta 2);

Difusão volumétrica: é o principal mecanismo de sinterização, dada à quantidade de átomos que se deslocam no volume do material (esquemático na seta 3);

Difusão em contornos de grãos: por ser o contorno de grão uma região de maior desordem atômica, a mobilidade é apreciavelmente maior nos contornos de grão do que a volumétrica propriamente dita (esquemático na seta 4).

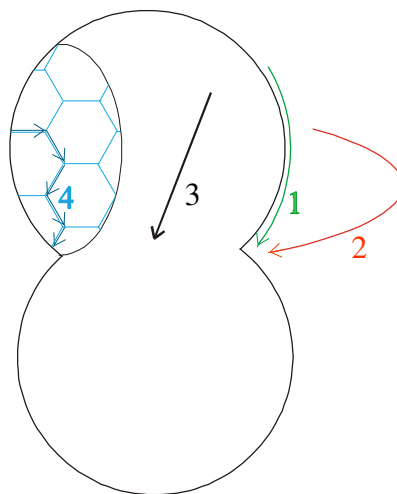


Figura 9. Mecanismos de transporte de matéria durante a sinterização: difusão superficial (1), evaporação e recondensação (2), difusão volumétrica (3) e difusão por contorno de grão (4) [30].

A difusão superficial e a evaporação e recondensação caracterizam-se pelo crescimento do neck sem interferir no espaçamento entre as partículas, porque o transporte de matéria começa e termina na própria superfície das partículas. Desta forma, estes dois mecanismos não contribuem para a densificação dos componentes, apenas resultam em crescimento dos necks e arredondamento da porosidade [30]

A difusão volumétrica é responsável pelo engrossamento do neck, e a difusão em contornos de grãos é um mecanismo atuante nas baixas temperaturas de sinterização. Desta forma, estes dois mecanismos atuam fortemente na densificação dos componentes durante a sinterização.

A sinterização não é um processo relativamente complexo. Os materiais sinterizam através de uma combinação de ações envolvendo diferentes transportes de massa. Alterando o tamanho de partícula, tempo ou temperatura, provavelmente o mecanismo de sinterização dominante também mudará. Por exemplo, as difusões superficiais e em contornos de grãos são ativadas com pequenos tamanhos de partículas.

Na tabela 5 estão às diversas variáveis que podem interferir na etapa de sinterização. Temperaturas mais elevadas resultam em sinterização mais rápida. No entanto, temperaturas elevadas possibilitam a separação dos poros dos contornos de grãos, impedindo a sua eliminação e, ainda, podem levar ao excessivo crescimento de grão. Além disso, fornos para alta temperatura devem apresentar maior capacidade, o que se reverte em maiores gastos de energia. A sinterização ocorrendo em um maior tempo de operação normalmente melhora o grau de densificação, no entanto, resulta em custos mais elevados ao processo. A adição de elementos de liga pode melhorar as propriedades dos componentes sinterizados, especialmente a densidade e resistência. Um decréscimo do tamanho da partícula de pó é interessante, pois leva a maiores taxas de sinterização e, conseqüentemente, maior resistência mecânica.

Tabelas 4 - Variáveis de processamento da sinterização e seus efeitos
[54]

Variável	Efeito
Aumento da temperatura	Crescimento de grão
	Engrossamento dos poros
	Grande retração
	Limitações do forno
	Custos mais altos
Aumento do tempo	Crescimento de grão
	Redução da produtividade
	Custos mais altos
Aumento da densidade de empacotamento	Quantidade menor de ligante
	Lenta remoção do ligante
	Menor retração
Aumento da quantidade de elementos de liga	Heterogeneidade
	Aumento da resistência
	Rápida sinterização
Decréscimo do tamanho de partícula	Custos mais altos
	Maior nível de impurezas
	Riscos maiores
Adição de aditivos	Crescimento de grão
	Distorção
	Endurecimento/fragilização

A sinterização das peças, após a retirada do ligante, é feita geralmente em fornos de batelada. Isso é necessário para garantir que possíveis resíduos de ligantes sejam eliminados.

A sinterização convencional é processada em fornos elétricos contínuos ou em fornos de alto vácuo (ditos de batelada), dependendo do conjunto tipo de sinterização e material a ser processado.

É primordial que na sinterização se obtenha valores de densidade adequados, com estreito controle dimensional. É inerente a dependência da

sinterização com as características do pó (tamanho e área superficial), parâmetros do processo (temperatura, tempo, atmosfera e taxa de aquecimento) e nível de empacotamento do pó ao ser injetado. As temperaturas de sinterização utilizadas são semelhantes às da metalurgia do pó convencional, porém com ciclos de aquecimento muito mais lentos.

Para a sinterização realizada abaixo de 1150 °C, utilizam-se fornos de alimentação contínua. Estes são equipados com correias do tipo malha de arame, não sendo técnico e economicamente conveniente que operem acima desta temperatura devido ao desgaste. Para temperaturas acima de 1150 °C, utilizam-se fornos de alimentação intermitente do tipo empurrador ou viga móvel, ou ainda de batelada, como os fornos a vácuo.

Como técnica alternativa e quem vêm ganhando espaço competitivamente temos o uso da sinterização por plasma, que apresenta diferenciais competitivos, como o potencial reacional do próprio plasma com a criação de espécies quimicamente ativas (atômicas ou moleculares) e a ativação adicional da difusão superficial devido ao bombardeio iônico na superfície da amostra [56]

Depois da remoção do ligante as peças apresentam uma porosidade próxima de 60 % enquanto que após a sinterização a densidade dessas peças se aproxima de 100 %. Essa substancial contração pode ocasionar sérios problemas dimensionais nas peças caso não se tenha um bom controle das etapas anteriores e do projeto do ferramental.

A retração do moldado deve ocorrer de maneira isotrópica, propiciando densidades adequadas e elevado controle dimensional para o componente sinterizado (0,3% máximo). Mas nem sempre isto acontece devido à falta de um rígido controle do processo, originado pela falta de homogeneidade da mistura, condições inadequadas de moldagem, remoção incompleta do aglomerante ou parâmetros incorretos de sinterização.

Operações complementares podem ser executadas após a sinterização, dependendo do material e/ou componente; como por exemplo: a impregnação com óleo, recompactação, nitretação. Estas operações adicionais melhoram as propriedades, no entanto, há um aumento de custo e de tempo de fabricação do componente. O componente produzido via moldagem de pós por injeção,

somente necessitam de operações complementares em aplicações especiais, como:

Obtenção de componentes com alta densidade: aplica-se pressão colapsando os poros após ou durante a sinterização;

Para ajustes em furos e roscas, já que a retração de componentes produzidos via moldagem de pós por injeção é elevada devido à quantidade de ligante (8 a 20%);

Para alívio de tensões residuais: aquecimento;

Para uma maior dureza: rápido resfriamento para obtenção de estrutura martensítica;

Para dureza superficial: tratamentos de carbonitretação, cementação, nitretação, entre outras [34].

2.2 - FUNDAMENTOS DE PLASMA

O plasma, que pode ser definido como um sistema de partículas carregadas, isto é, íons positivos e elétrons, em uma “nuvem” de átomos neutros, e com carga total neutra, é alcançado pela ionização dos átomos ou moléculas do gás. Um plasma parcialmente ionizado tem um grau de ionização muito baixo, da ordem de 10^{-4} , no entanto os elétrons têm alta energia cinética. Para manter o plasma estável, ou seja, com os mecanismos básicos que nele ocorrem (excitação, relaxação, ionização e recombinação) balanceados, é necessária uma energia de origem externa [57]. Num processo puramente térmico, este estado pode ser estabelecido somente pelo aquecimento até algumas centenas de milhares de graus Celsius [58]. No entanto, se a eletricidade é empregada, este estado pode ser alcançado a temperaturas muito inferiores. Comumente “descarga luminescente” e “plasma” são usados como sinônimos [57].

Descargas Elétricas em gases são geradoras de plasma [59]. Quando uma diferença de potencial (aproximadamente 300 V mínimo) é aplicada entre dois eletrodos, colocados em um recipiente contendo gás a baixa pressão ocorre à formação de uma descarga elétrica [58].

A seguir serão abordadas as características da descarga e a análise das principais reações que podem ocorrer no meio.

Descargas elétricas

Aplicando-se uma diferença de potencial entre dois eletrodos, na presença de um gás (nitrogênio, hidrogênio ou a mistura deles) a baixa pressão, ocorre a formação de uma descarga elétrica. A natureza da descarga elétrica depende das características da amostra, da natureza do gás, da pressão e da tensão aplicada.

Dependendo da relação entre tensão aplicada e corrente, vários tipos de descarga podem ser obtidos, conforme mostra a Figura 10 [58].

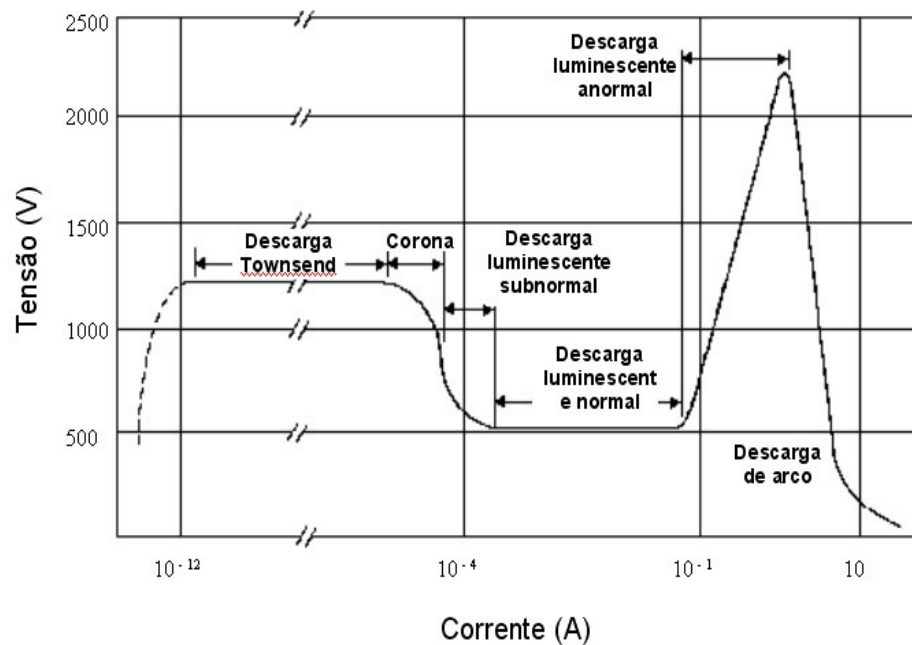


Figura 10. - Característica Tensão x Corrente de diferentes tipos de descargas

Na região de descarga luminescente anormal, a tensão e a corrente aumentam linearmente. Para valores de corrente superiores ao valor máximo da descarga anormal, dá-se origem a uma descarga de arco localizada.

Na Figura 11 está a ilustração da descarga luminescente do processo de plasma formado por Argônio (Ar). Quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos (cátodo e ânodo), o gás (Ar) sofre ionização formando elétrons livres (e^-) e íons (Ar^+). Os íons ao se colidirem com o cátodo causam a emissão de elétrons secundários. Estes ao se colidirem com outros átomos causam a excitação (no qual é às vezes seguido por de-excitação com a emissão de radiação dando o nome de descarga luminescente) ou ionização (no qual cria novos elétrons e íons, e assim sustentando a descarga luminescente). Os íons de argônio causam também pulverização de átomos da superfície (Sputtering).

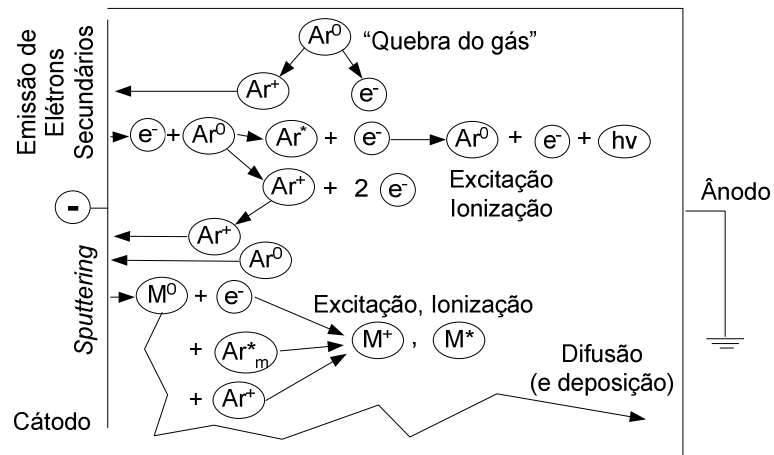


Figura 11. - Representação esquemática do processo de plasma [60].

Variação do potencial no plasma

Na descarga incandescente anormal, a variação do potencial do plasma entre dois eletrodos (ânodo e cátodo) esta representada na Figura 12 [57].

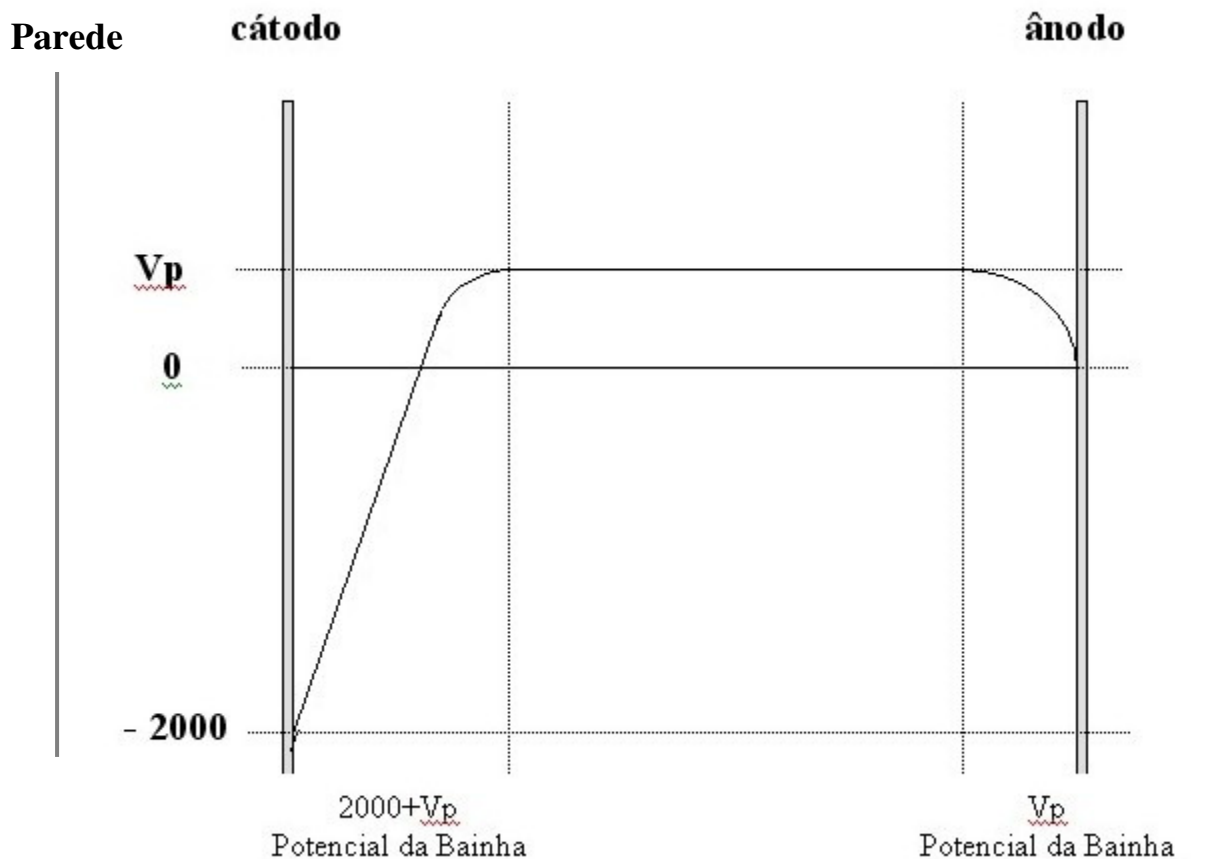


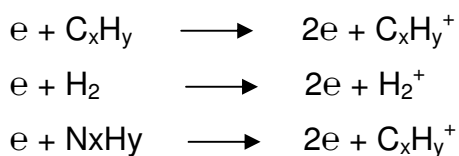
Figura 12. - Distribuição da Tensão numa Descarga Elétrica Luminescente

No processo de extração, a amostra está posicionada em potencial flutuante, o suporte funciona como catodo, e as paredes do reator como anodo. O catodo é conectado ao potencial negativo da fonte e o anodo aterrado (potencial igual a zero). A região central é conhecida como região luminescente, e possui um potencial constante e igual a V_p (potencial do plasma). Entre o catodo e o inicio da região luminescente existe um espaço denominado bainha catódica, que é uma região de intenso campo elétrico. De maneira similar, entre a final da região luminescente e o anodo forma-se a bainha anódica, onde o potencial V_p decresce ate zero. As reações e eventos que acontecem em cada região da descarga anormal (luminescente, catódica e anódica) serão descritos a seguir.

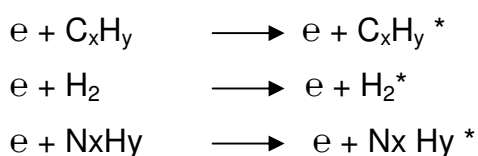
Região luminescente

As reações mais freqüentes na luminescência são aquelas determinadas pelas colisões elétrons moléculas, e são classificadas como segue [57, 61].

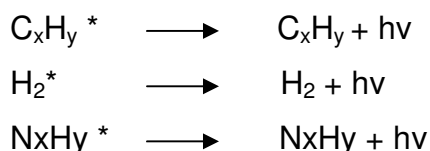
Ionização: os elétrons mais energéticos, ao se colidirem com moléculas do gás, provocam a remoção de um elétron do átomo, produzindo um íon e dois elétrons. O potencial de ionização dessas espécies é, normalmente, pouco superior a uma dezena de eV.



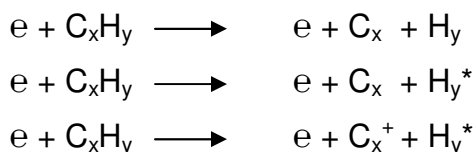
Excitação: as colisões elétron-molécula, cuja energia é inferior aquela necessária para ionização, causará as seguintes excitações, onde representa estados excitados.



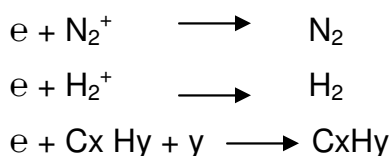
Relaxação ou emissão: como o estado excitado é um estado instável, a molécula tende a retornar ao seu estado fundamental. Isto ocorre pelo decaimento dos elétrons a estados inferiores resultando na emissão de luz (fótons de energia) pela descarga. A análise espectroscópica da luz emitida pela descarga permite determinar as espécies presentes no processo.



Dissociação: outra importante reação que ocorre no plasma pela colisão de moléculas com elétrons energéticos é dissociação. Dependendo da energia do elétron, poderá haver a formação de átomos neutros, excitados ou ionizados, para o caso particular do nitrogênio, têm-se:



Recombinação: assim como a relaxação é o processo inverso da excitação, a recombinação é o processo inverso da ionização. Normalmente esta reação necessita de um terceiro corpo para ocorrer. Por isso as recombinações ocorrem com mais frequência na parede do reator, fora da região de luminescência.



Região catódica

Na região catódica o potencial sofre uma variação do potencial negativo do catodo (-V) ate o potencial do plasma (Vp), o qual é fornecido pela fonte.

Devido ao campo elétrico intenso nesta região, os íons provenientes da região luminescente adquirem alta energia cinética e acabam colidindo com a superfície do catodo. Na região catódica ocorrem colisões entre íons e átomos ou moléculas do gás o que faz com que ocorram reações de troca de carga ou transferência de energia cinética.

O fluxo de partículas como os íons colidindo com a superfície do catodo produz dois efeitos importantes:

- O aquecimento do catodo,
- A emissão de elétrons secundários.

Parte da energia dos íons que se chocam no catodo é transferida para o catodo o que produz o seu aquecimento. Os elétrons secundários possuem um efeito importante durante a colisão das partículas com a superfície do catodo. Adquirem alta energia cinética devido ao intenso campo elétrico da bainha catódica e se dirigem à região luminescente.

Quando uma partícula colide com uma superfície, umas das possibilidades é que ocorra a ejeção de elétrons. Este tipo de fenômeno ocorre na região do catodo e é chamado de emissão de elétrons secundários. Os elétrons secundários desta região são acelerados em direção a luminescência pela ação da diferença de potencial existente na bainha catódica, e em razão do forte campo elétrico existente, estes elétrons adquirem grande energia cinética e por colisão elástica com os elétrons primários da região luminescente transferem energia para estes, proporcionando as reações de ionização e excitação descritas anteriormente. Além disso, os elétrons podem produzir colisões ionizantes com as espécies neutras do gás antes de chegar à luminescência [57, 61].

Outro evento que pode ocorrer nesta região é a troca de carga. Quando um íon da região luminescente chega à interface da bainha catódica com baixa energia cinética, o íon é acelerado através da bainha catódica e colide com energia equivalente à diferença de potencial da bainha catódica. Entretanto, estes íons freqüentemente colidem com outro átomo ou molécula, podendo haver transferência de carga. Quando a troca de carga é simétrica, o íon fica neutralizado e a espécie neutra ionizada [57, 61].

Além da recombinação que é um fenômeno que freqüentemente acontece nas paredes do reator (anodo), outro fenômeno que também ocorre nesta região é a emissão de elétrons secundários, de modo similar ao que ocorre na região catódica [57].

Na Figura 13 são apresentadas as interações que podem ocorrer na superfície do material submetido ao processo de bombardeamento iônico. Quando íons atingem a superfície uma grande variedade de interações pode ocorrer, dentre as principais estão: mudanças na topografia, reações químicas, modificação das propriedades, formação de compostos, amorfização, implantação, pulverização de átomos (sputtering), geração de colisões em cascata, criação de defeitos pontuais e aquecimento localizado [60].

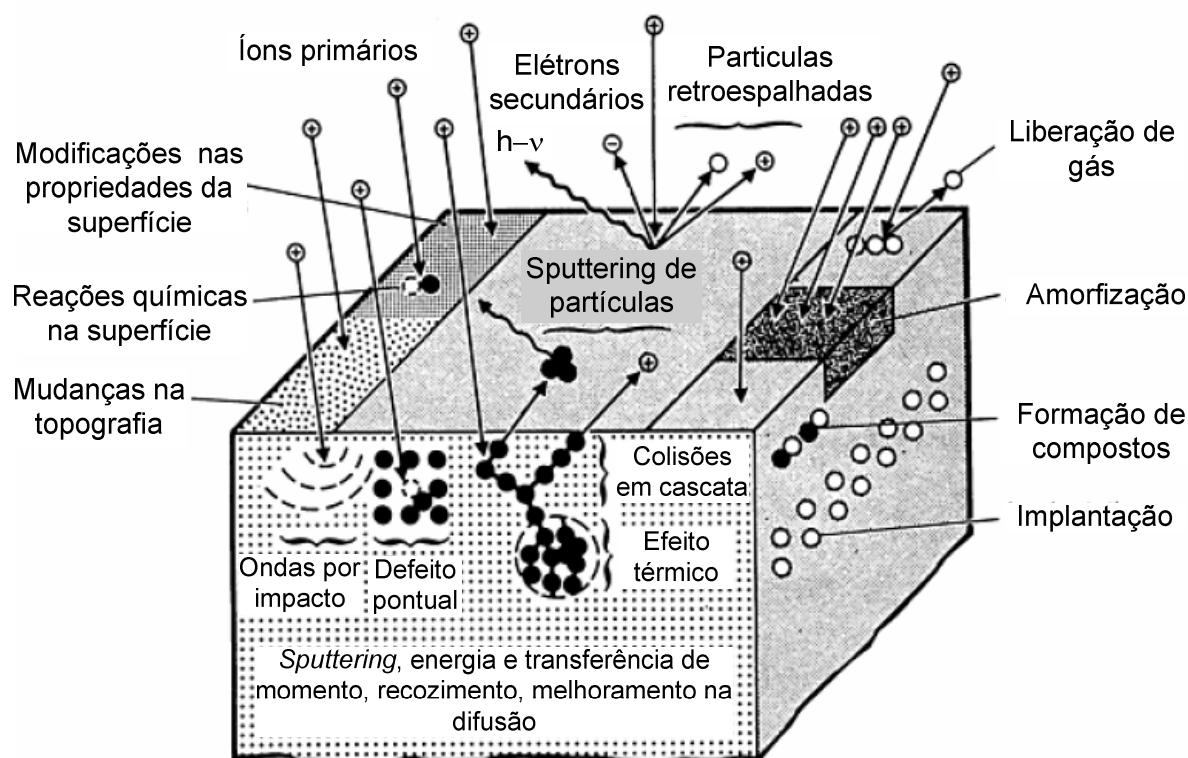


Figura 13. - Interações que podem ocorrer durante o processo de bombardeamento iônico [62]

Potencial flutuante

O potencial flutuante (V_f) ocorre quando uma placa eletricamente isolada é colocada no meio da região luminescente. Como a placa é eletricamente isolada o fluxo de elétrons que atinge a superfície é igual ao fluxo de íons. Com esta configuração ocorre o bombardeamento de elétrons e íons de baixa energia.

Neste trabalho as amostras serão colocadas em potencial flutuante. Será favorecido o bombardeamento da superfície por íons de baixa energia cinética e elétrons particularmente eficientes na dissociação de cadeias de hidrocarbonetos.

2.3 - EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA

Esta técnica utiliza a reatividade do plasma para dissociar as moléculas orgânicas presentes nos ligantes. As amostras podem ser colocadas sobre o anodo ou potencial flutuante. A extração do ligante se dá através de transferência de energia por colisões inelásticas dos elétrons, o que faz com que as macromoléculas orgânicas se dissociem em radicais mais leves (C_xH_y).

O bombardeamento das moléculas orgânicas pelos elétrons contribui intensivamente com a dissociação das cadeias poliméricas, fazendo diminuir a pressão parcial de polímero evaporado e com isto aumentando o gradiente de potencial químico entre o corpo moldado e a atmosfera. Isto intensifica a taxa de evaporação do polímero que busca atingir a sua pressão de vapor, desta forma acelerando a saída do mesmo.

O hidrogênio atômico gerado no plasma se combina com os radicais leves ($CH_3 + H = CH_4$) evitando a recombinação destes entre si. Os subprodutos gasosos gerados são eliminados pelo fluxo de gás usado no processamento. Estas condições associadas ao ambiente de plasma resultam em uma substancial redução do tempo de processamento e de consumo de gás e energia [50 - 52].

A tabela 4 mostra as vantagens do uso da extração de ligantes assistida por plasma na indústria.

Tabela 4. - Comparação da produtividade e consumo entre o processo de extração convencional e o assistido por plasma [53].

Característica	HTB	Extração assistida por plasma
Tempo total de extração	35 a 50 h	12 a 20 horas
Consumo de hidrogênio	120 m ³	23 m ³
Consumo de energia elétrica	620 kWh	240 kWh

Remoção do ligante:

Trabalhos desenvolvidos no LabMat [63, 64, 65] evidenciam que o emprego das configurações potencial flutuante e anodo se mostraram melhores para a extração dos ligantes, visto que, nestas ocorre maior interação entre os elétrons e o polipropileno.

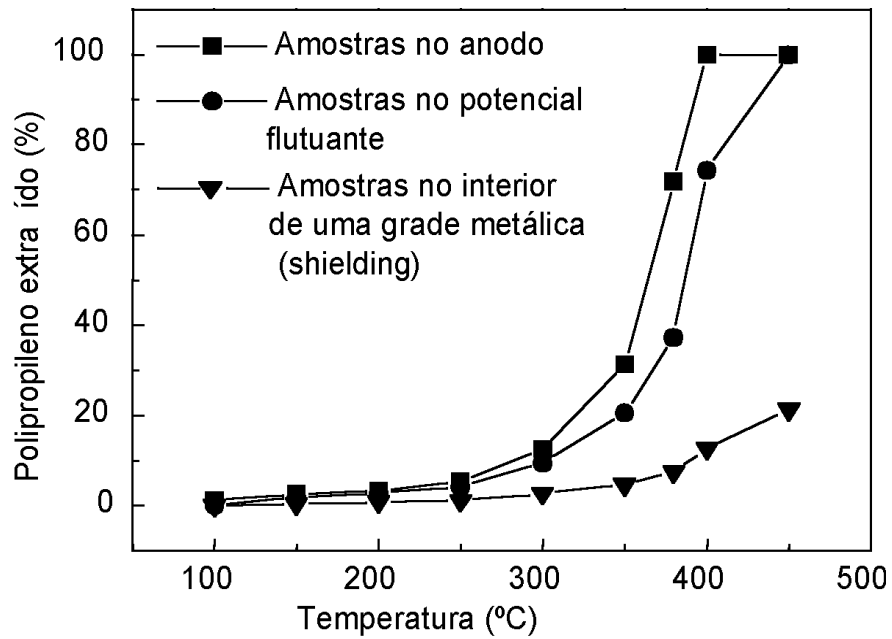


Figura 14. - Evolução da remoção de ligante com a temperatura [65].

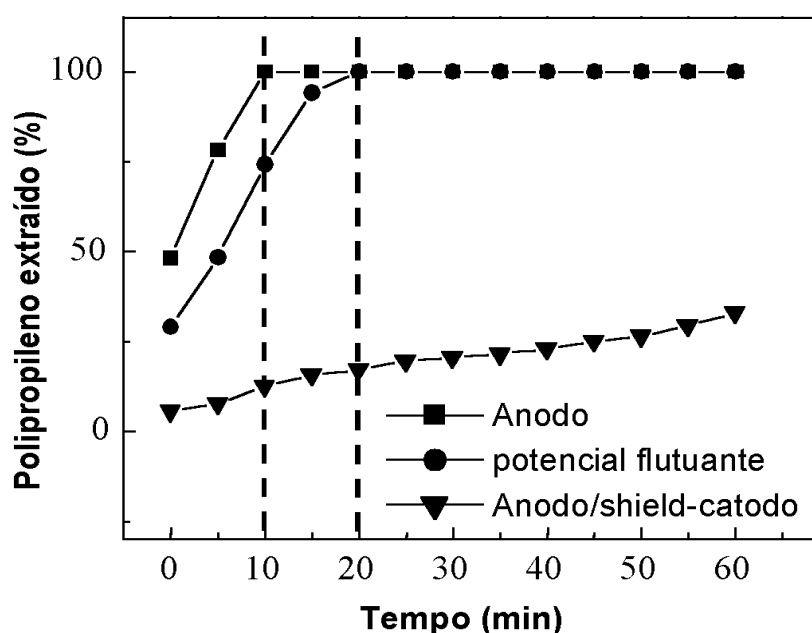


Figura 15. - Evolução da remoção de ligante para diferentes configurações de descarga [65].

O emprego de atmosfera de hidrogênio em um fluxo adequado permitiu melhores resultados pela maior oferta de H^+ o que facilita a formação de hidrocarbonetos mais leves e voláteis. Fluxo muito intenso pode remover cadeias ainda muito longas para fora do plasma impedindo que seja quebrada em segmentos menores (idealmente até chegar ao CH_4). Por outro lado um fluxo muito baixo pode acarretar oferta insuficiente de hidrogênio, saturação de hidrocarbonetos na atmosfera ocasionando também condensação de resíduos nas regiões frias do reator ou ainda formação de fuligem por excesso de quebra das ligações entre carbono e hidrogênio.

Assim como nos processos térmicos convencionais o controle das taxas de aquecimento é muito importante mesmo tendo em vista que a redução do tempo de processamento seja desejável [66].

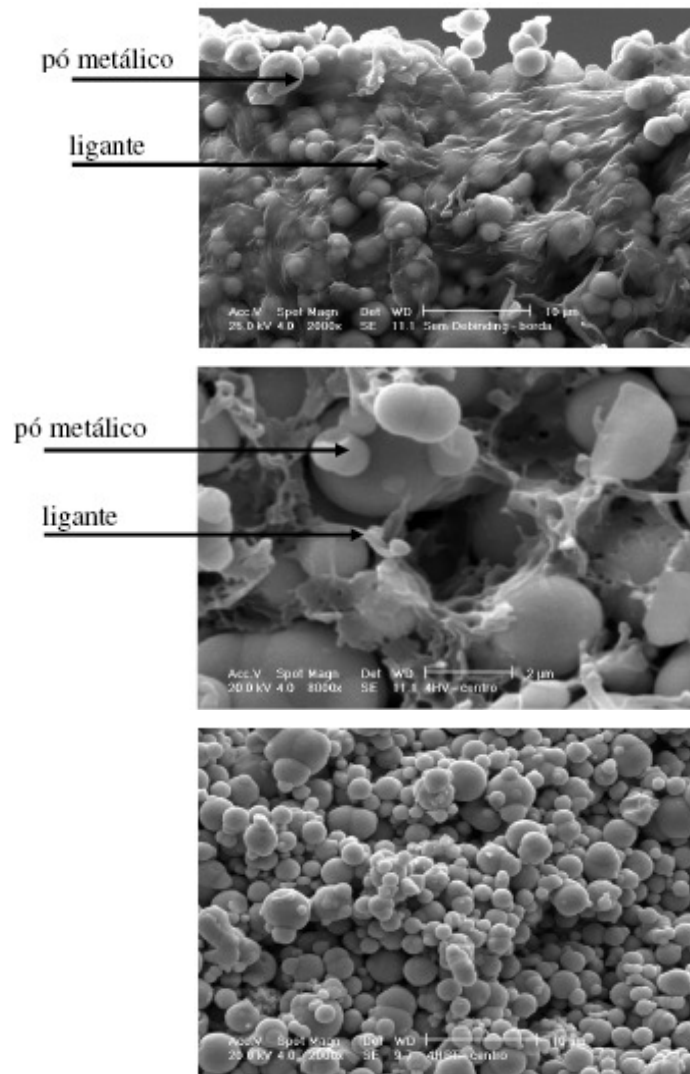


Figura 16. - Evolução da microestrutura: (a) peça injetada, (b) após remoção química do ligante, (c) após remoção térmica do ligante.

3 – MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Para preparação dos corpos de prova utilizou-se pó metálico fornecido pela Ultrafine. O pó é constituído de 2% de pó de níquel e 98% de pó de ferro. Os pós metálicos são produzidos pelo processo carbonila e, segundo o fabricante, a granulométrica do pó está em torno de 20 a 40 micrometros.

Como sistema ligante foi utilizado o polipropileno [PP], homopolímero semicristalino, com temperatura de fusão [T_m] em 170 °C e temperatura de transição vítrea [T_g] em -21 °C, fornecido pela OPP Petroquímica S.A. O polipropileno foi utilizado como polímero estrutural, conforme relacionado na Tabela 6. O polipropileno foi utilizado como componente estrutural por ser inerte quimicamente, facilmente processável, decompor termicamente sem produção de resíduos sólidos e possuir custo relativamente baixo. Como componente solúvel utilizou-se a parafina [PW] com T_m na faixa de 52–64 °C, por apresentar baixa viscosidade no estado fundido. Além dos componentes citados utilizou-se o etileno-acetato de vinila (EVA), grau ELVAX250, com temperatura de fusão [T_m] em 95 °C, e temperatura de transição vítrea [T_g] em 70 °C, com a função de melhorar a molhabilidade do polímero. O EVA foi adquirido da Politeo Indústria e Comércio S.A.

Como surfactante e lubrificante foi utilizado o ácido esteárico [AE] (C₁₈H₃₆O₂ – Sortex) com T_m de 65–67°C, promovendo a dispersão do pó utilizado, além de diminuir o atrito entre os materiais dos sistemas e as partes metálicas dos equipamentos, durante o processamento.

A figura 17 mostra a estrutura molecular dos ligantes orgânicos utilizados.

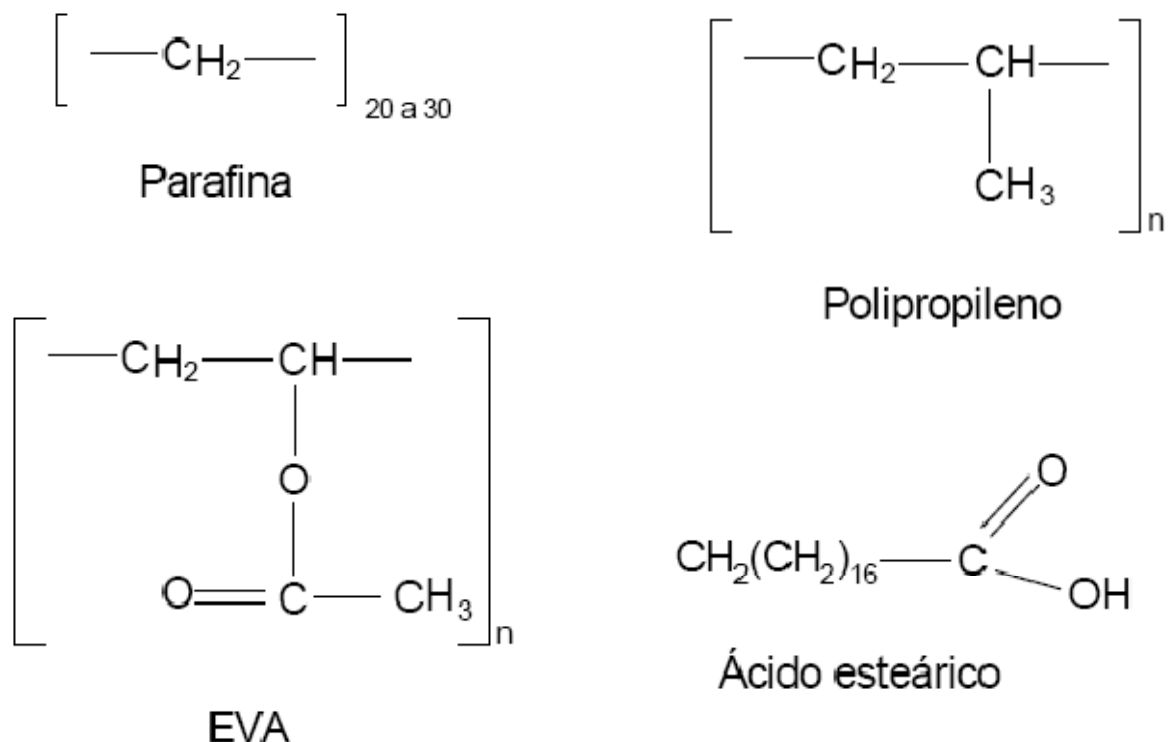


Figura 17. - Estrutura molecular dos polímeros

3.2. PROCESSAMENTO

a) Sistema ligante:

O estudo foi realizado com dois sistemas de ligante chamados de sistema ligante 1 (PW-PP-EVA-AE), e sistema ligante 2 (PW-PP-AE.).

O sistema 1 é constituído de polipropileno, parafina, e EVA, além de pequena quantidade de surfactante. O sistema 2 foi proposto originalmente neste trabalho e é constituído de polipropileno, parafina, além de pequena quantidade de surfactante, ou seja, este sistema não tem EVA. Escolheu-se esse sistema visando estudar a influencia do EVA sobre a extração assistida por plasma.

Tabela 6. - Componentes utilizados nos sistemas em estudo.

	Sistema 1	Sistema 2
Pó Metálico	Carga metálica	Carga metálica
Polipropileno [PP]	Polímero estrutural	Polímero estrutural
Parafina [PW]	Componente solúvel	Componente solúvel
Ácido Esteárico [AE]	Surfactante	Surfactante
EVA	Componente Solúvel	Não possui

b) Preparação das misturas:

Sistema ligante 1.

Primeiramente executou-se uma pré-mistura mecânica do pó metálico com o ácido esteárico e parafina por 40 minutos a 30 rpm, a fim de alcançar uma alta homogeneização. A mistura dos dois outros polímeros (acetato de vinil etila e polipropileno) com o pó metálico foi realizada em misturador do tipo sigma a uma temperatura de 160 °C por 30 minutos a 60 rpm. Este procedimento foi repetido por três vezes, a fim de obter uma maior homogeneidade da massa.

Sistema ligante 2.

Executou-se uma pré-mistura mecânica do pó metálico com o ácido esteárico e parafina por 60 minutos a 30 rpm, a fim de alcançar uma alta homogeneização. A mistura do polipropileno com o pó metálico foi realizada em misturador do tipo sigma a uma temperatura de 150 °C por 50 minutos a 60 rpm. Este procedimento foi repetido por três vezes, a fim de obter uma maior homogeneidade da massa.

c) Moldagem:

A etapa de moldagem foi executada em uma injetora de alta pressão - modelo Arburg 320S, que permite controle dos parâmetros pressão de injeção, pressão de recalque, velocidade, força de fechamento e temperatura. A mistura

foi injetada a 190 °C, já que o ligante somente se degrada acima de 200 °C. Os componentes injetados com suas dimensões finais está representado na figura 16.

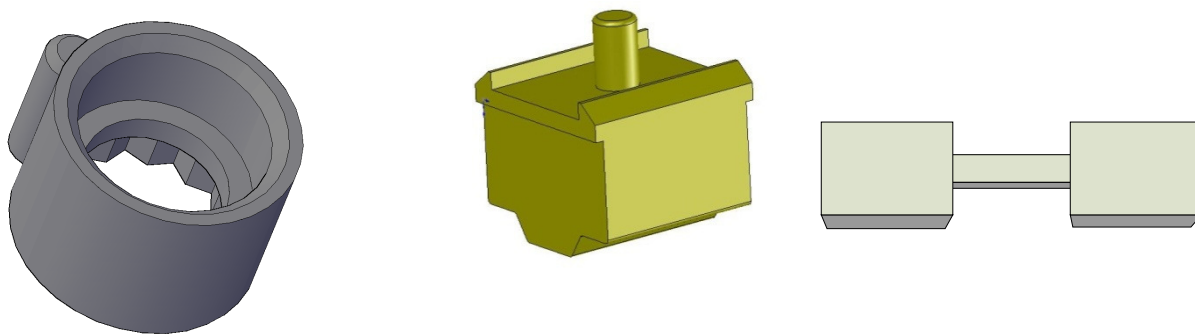
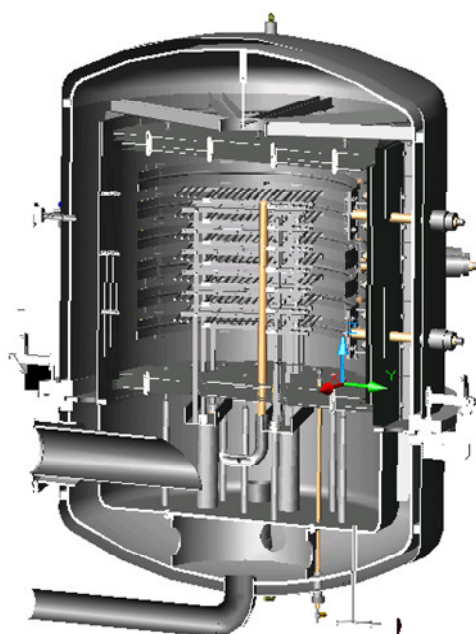


Figura 16 - Desenho esquemático das amostras injetadas.

d) Remoção do ligante:

As peças injetadas foram submetidas ao processo de extração no reator PADS. Diversos ciclos de remoção foram executados a fim de determinar a taxa máxima de aquecimento para reduzir o tempo de remoção sem causar defeitos macroscópicos nas peças nessa etapa. Os ciclos de extração foram realizados com os corpos de prova em potencial flutuante.



(a)



(b)

Figura 17. Reator PADS (a) Corte isométrico. (b) Reator PADS em operação na Steelinject.

A parafina apresenta características de evaporar a baixas temperaturas quando submetida a baixas pressões. Foram utilizadas quatro temperaturas distintas para a remoção da parafina, 180 °C, 170 °C, 160 °C, 150 °C e o tempo de patamar foi de 4, 6, 10 horas. Esta etapa permitiu a degradação dos polímeros de menor cadeia (ácido esteárico e parafina), abrindo os primeiros canais. Após a extração da parafina, procedeu-se a remoção dos polímeros de cadeia maior (polipropileno, EVA). Na tabela 7 pode ser visto o ciclo usado para extração dos ligantes e sinterização.

Tabela 7. – Ciclo utilizado para extração e sinterização.

Temperatura	Taxa	Atmosfera	Vazão	Ton	Pressã (torr)
0-Temp. extração	0,5	H ₂	1500	100	0,8
Temp. extração - 400	0,7	H ₂	1500	100	0,8
400 - 700	2,5	H ₂	1500	100	0,8
700 - 1225	10	95%Ar e 5% H ₂	1500	100	0,8
1225	1 hora patamar	95%Ar e 5% H ₂	1500	100	0,8

e) Sinterização:

Foi realizada com o mesmo equipamento utilizado na extração dos ligantes. O ciclo térmico empregado está apresentado na figura 18.

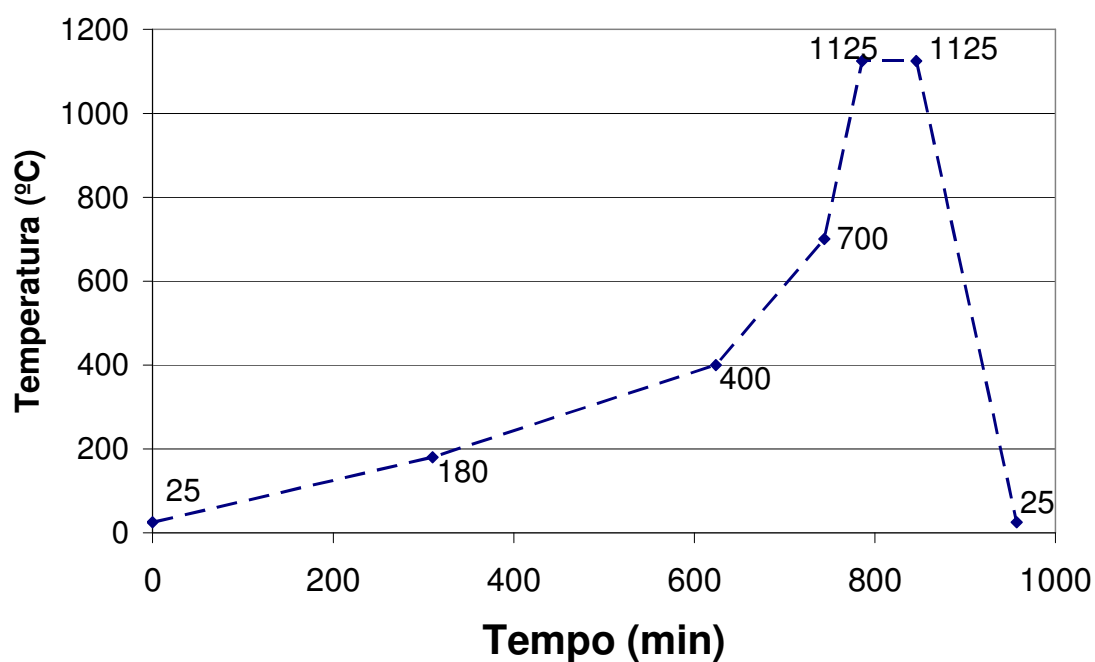


Figura 18. - Ciclo térmico de extração e sinterização

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES PRODUZIDOS

3.3.1. DENSIDADE

A medição da densidade dos componentes sinterizados foi executada conforme MPIF Standard 42 (1998). Foi utilizada uma balança de precisão com resolução de 0,00001 g, água destilada a temperatura ambiente como líquido de referência. Os cálculos de densidade foram realizados de acordo com a equação 1:

$$\rho = \frac{m_1}{\left(\frac{m_2}{\rho_2} - \frac{m_3}{\rho_3}\right)} \quad \text{Eq. 1}$$

onde:

ρ = densidade calculada

m_1 = massa da amostra no ar

m_2 = massa aparente da amostra após impregnação em água

ρ_2 = densidade da água, adotada como 0 9970 g/cm³

m_3 = massa da impregnação

ρ_3 = densidade da impregnação, adotada como 0 9085 g/cm³

3.3.2. - POROSIDADE, TAMANHO MÉDIO E FATOR DE FORMA DOS POROS

Para avaliação da porosidade, as amostras foram preparadas metalograficamente através das seguintes etapas: corte através da cortadeira Struers/Labotom, embutimento em resina termofixa do tipo baquelite; lixamento com grana 150, 220, 320, 400, 600, 1200 mesh em suspensão de água e polimento com alumina 1 e 0,3 µm.

A aquisição das imagens foi feita com o auxílio de microscópio ótico da Zeiss modelo Neophot 32, e a análise das imagens, quantificando quantidade, tamanho médio e formato dos poros residuais contidos nas amostras através do software de análise de imagens Image-Pro Plus. O método baseia-se na aquisição da imagem, sua binarização e a obtenção e avaliação dos resultados.

Porosidade relaciona a área dos poros com a área total da imagem em percentagem;

Diâmetro médio do poro é dado pela média aritmética das medidas entre as bordas, passando pelo centro geométrico com diferentes inclinações. Os poros foram classificados em seis classes para determinação da distribuição de tamanho dos poros. Esta classificação é representada graficamente pela fração de área como função do diâmetro médio;

- Fator de forma representa o grau de arredondamento, e é dado pela seguinte equação (2):

$$Ff = \frac{4\pi A}{(2p)^2} \quad \text{Eq. 2}$$

onde:

Ff = fator de forma

A = área

2p = perímetro

Para uma partícula esférica, o fator de forma (Ff) é igual a 1. E, quanto mais alongada a partícula, menor o fator de forma.

Os valores médios apresentados foram determinados a partir de três imagens.

3.3.3. - MICROESTRUTURA

As amostras foram caracterizadas microestruturalmente (tamanho, forma, distribuição e quantidade de fases) com auxílio de microscópio ótico da Zeiss (modelo Neophot 32) e de programa de análise de imagens Image-Pro Plus.

Para isto, as amostras foram preparadas metalograficamente e atacadas eletroquimicamente com o reagente ácido oxálico (10 g de ácido oxálico dissolvido em 100 ml de água).

3.4. - EXTRAÇÕES DE LIGANTES

A perda de parafina foi determinada pela medição direta da massa dos corpos de prova em uma balança de precisão de marca “Mettler Toledo”, com precisão de $\pm 0,0001$ g. A massa foi medida antes do ensaio de extração e após a extração da parafina.

3.5. - SISTEMAS CÁTODO ANODO CONFINADO

Nesta configuração os corpos de prova ficam sobre uma placa cerâmica, isolados, sobre potencial flutuante. Em volta dos corpos de prova se dispõe o catodo. Nesta configuração com os elétrons confinados internamente no catodo com potencial V_p , existe uma maior oferta de elétrons secundários em comparação ao sistema catodo-anodo aberto, visto que as paredes do reator são aterradas e apresentam potencial zero.

O equipamento construído especificamente para o desenvolvimento do presente trabalho permite uma variação da área catódica de 50; 75 e 100 cm². A área catódica consiste da área interna do cilindro. A figura 19 representa os três diferentes sistemas catodo. O sistema de catodo da figura 19 foi usado durante os primeiros trabalhos experimentais. Após a determinação dos

melhores ciclos de extração, tempo e temperatura, foi usado o sistema catodo do reator PADS que esta representada na figura 20.

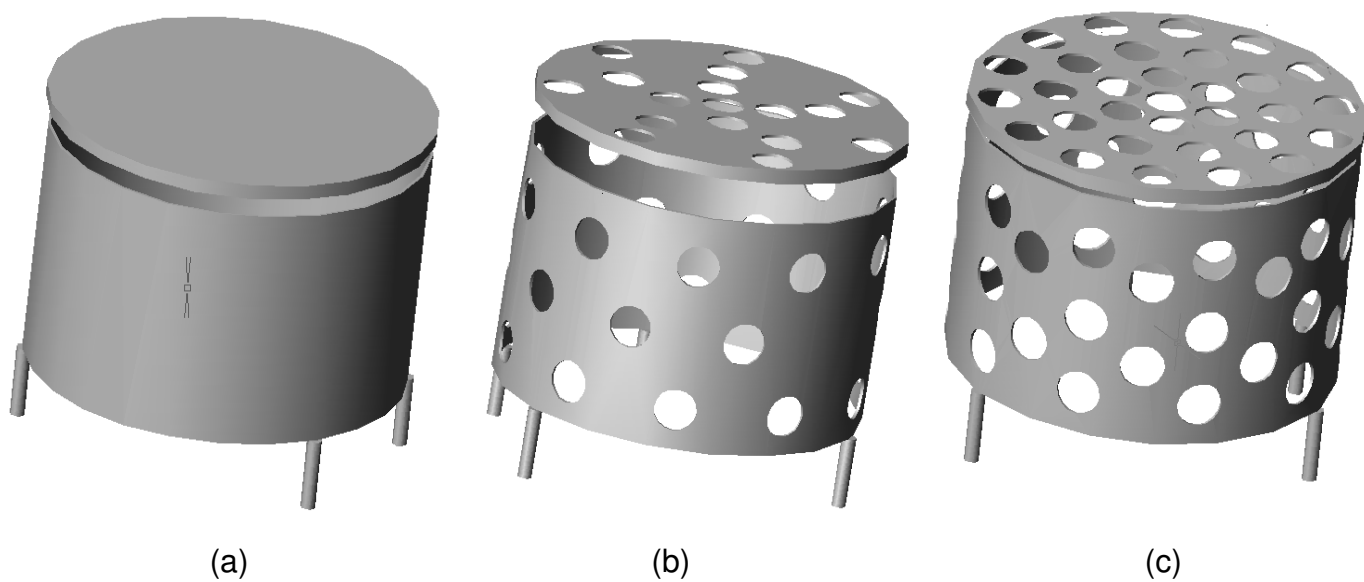
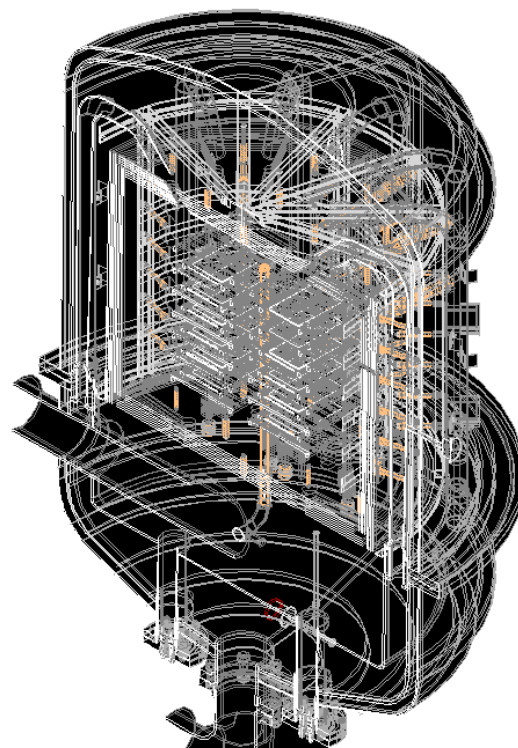
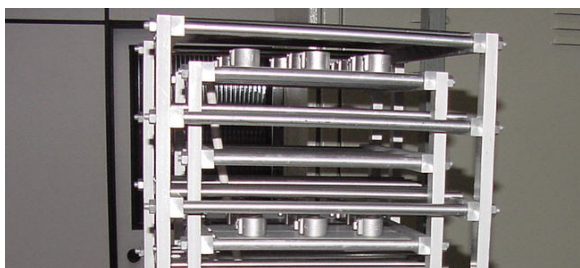


Figura 19. - Sistema catodo-anodo confinado com variação da área catódica: (a) 100 cm^2 (b) 75 cm^2 (c) 50 cm^2 .



(a)

(b)

Figura 20. - Sistema catodo-anodo confinado do reator PADS, com área catódica de 100 cm^2 : (a) vista frontal, (b) corte isométrico.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. DENSIDADE, POROSIDADE, TAMANHO MÉDIO E FATOR DE FORMA DOS POROS

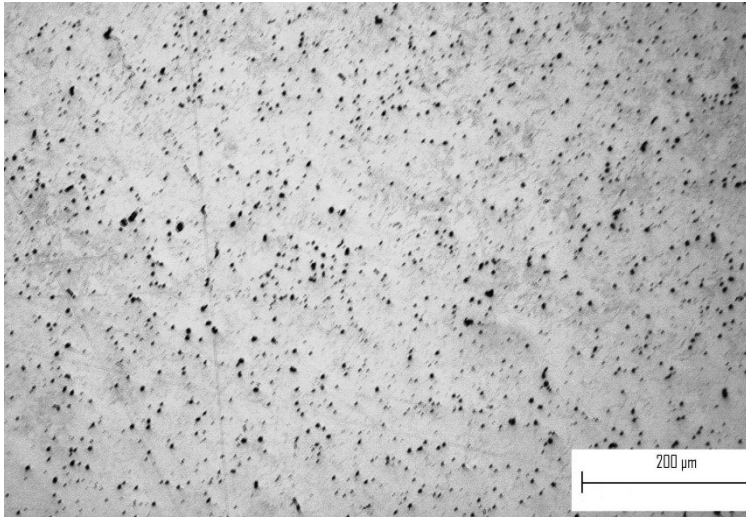
Na Tabela 7 tem-se os resultados de densidade e porosidade do material sinterizado. Pode-se observar que a densidade do material obtido a partir do sistema ligante 2 é maior, tendo, portanto, menor porosidade. Isto ocorre principalmente pela maior extração dos polímeros de menor peso molecular e não formação de bolhas.

Tabela 7 - Resultados de Densidade e Porosidade após sinterização.

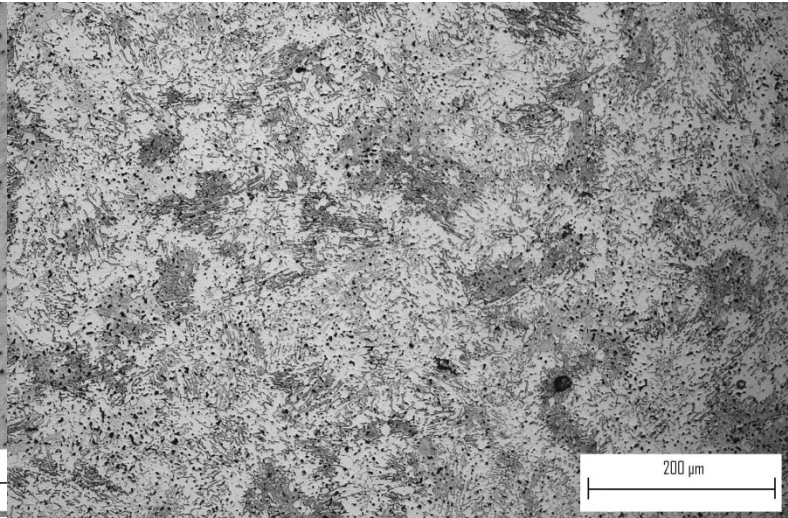
FE-2%Ni	Densidade (g/cm ³)	Porosidade (%)	Classe (%)	Tamanho médio dos poros (μm)	Fator de forma
Sistema ligante 1	7,37	6,59	24,9	8,85 ± 0,18	2,39 ± 0,13
			40,7	18,76 ± 0,16	1,73 ± 0,21
			34,4	16,42 ± 0,38	3,39 ± 0,18
Sistema ligante 2	7,45	5,57	17	1,3 ± 0,23	2,22 ± 0,17
			51	2,34 ± 0,17	1,23 ± 0,19
			32	7,82 ± 0,15	1,71 ± 0,12

Os valores obtidos para o fator de forma mostram que as amostras sinterizadas em que foi utilizado o sistema ligante 2, apresentam poros mais

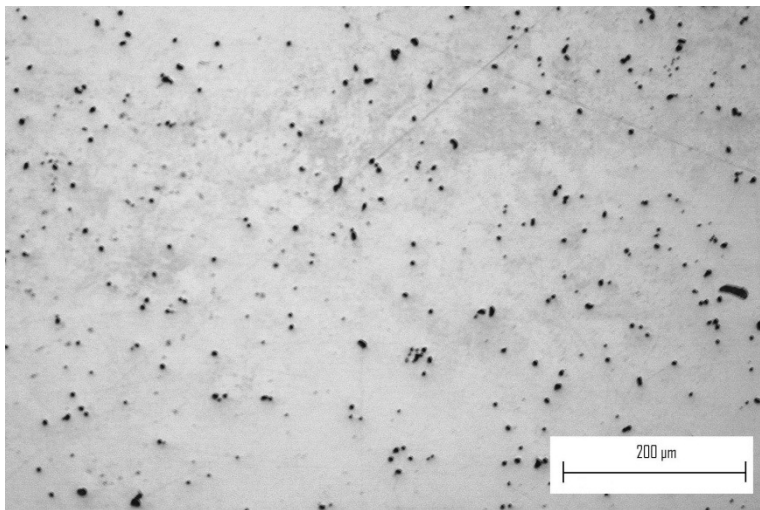
arredondados do que as em que foi utilizado o sistema ligante 1. A figura 21 mostra a microestrutura das amostras no estado sinterizado.



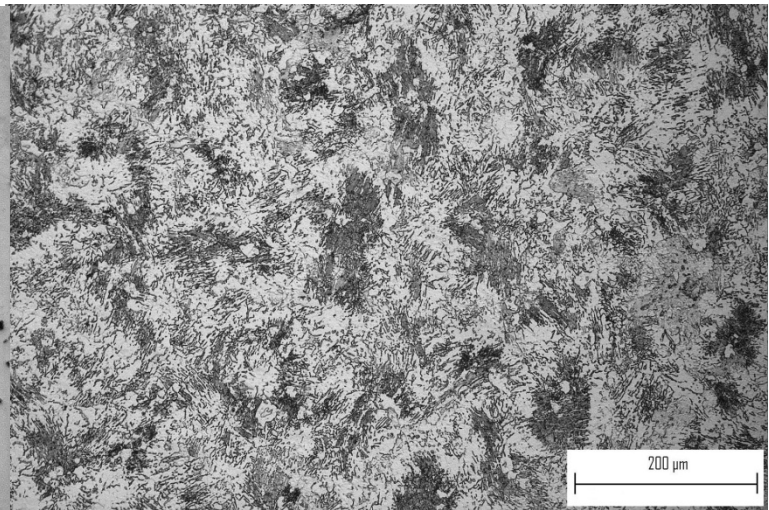
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 21 - Microestrutura das amostras no estado sinterizado: a) sistema ligante 1 sem ataque; b) sistema ligante 1 com ataque; c) sistema ligante 2 sem ataque e (d) sistema ligante 2 com ataque.

4.2 INFLUÊNCIA DA ÁREA CATÓDICA NA EXTRAÇÃO DOS LIGANTES

Para determinação da influência da área catódica na extração dos componentes de baixo peso molecular, inicialmente foram realizados os ensaios com as amostras contendo o sistema ligante 1. Para todos os ciclos realizados foram fixados parâmetros de extração como: taxa de aquecimento, tempo de extração, temperatura, tensão, tempo de pulso de plasma (Ton), pressão. As amostras foram posicionadas em potencial flutuante. Na geometria de potencial flutuante, o aquecimento da amostra é fornecido diretamente pelo bombardeamento de partículas energéticas e irradiação.

A figura 22 apresenta os resultados dos experimentos realizados em 120°C, em função da área catódica, mantidos todos os demais parâmetros de processamento constantes. Os resultados mostram que ocorre um aumento da quantidade de polímeros de menor peso molecular extraída com o aumento da área catódica, conforme esperado, pois há uma maior emissão de elétrons secundários por bombardeamento iônico [57]. Uma maior área catódica produz maior número de espécies carregadas e, conseqüentemente, maior número de elétrons, os quais colidem com as moléculas orgânicas do ligante promovendo a sua dissociação.

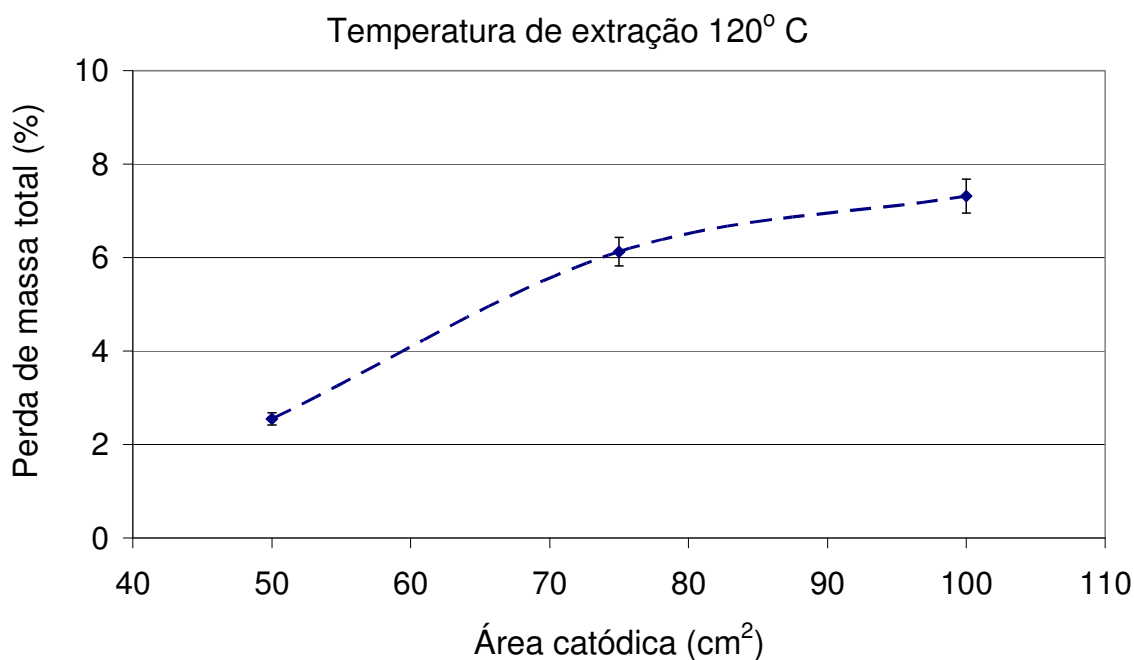


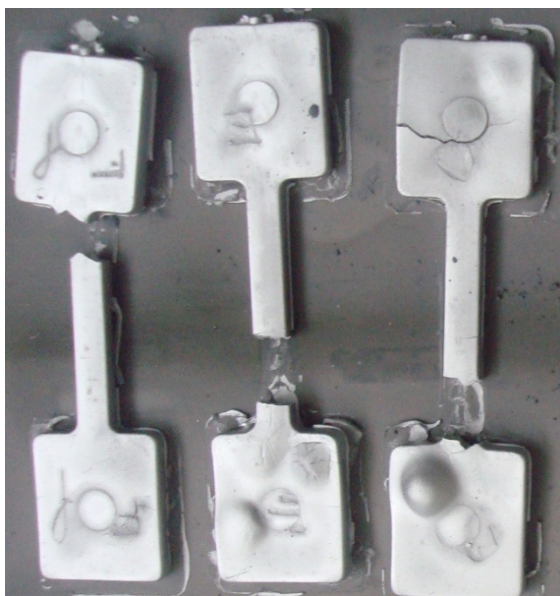
Figura 22. Perda de massa em função Área Catódica.

Durante o aquecimento parte da parafina, já no estado fundido, forma um filme na superfície da amostra. Com a colisão de **elétrons** ocorre a transferência de energia inelástica para as moléculas orgânicas, quebrando o filme orgânico em cadeias poliméricas menores, gerando radicais do tipo C_xH_y . O hidrogênio atômico presente, gerado pelo plasma, previne a recombinação dos radicais do tipo C_xH_y . As moléculas originadas da dissociação possuem peso molecular menor e se encontram na forma de gás, nas condições de temperatura e pressão que há dentro do reator. As moléculas são removidas juntamente com o gás hidrogênio pela bomba de vácuo. Com a eliminação do filme superficial, a ligante que se encontra no interior da peça se difunde por capilaridade até a superfície da amostra, realimentando o processo.

4.3 EXTRAÇÃO DOS COMPONENTES DE BAIXO PESO MOLECULAR EM DISTINTAS TEMPERATURAS

Os experimentos mostraram que, ao alcançar temperaturas superiores aos 185 °C sem ter ocorrido à remoção de pelo menos 75% dos componentes de baixo peso molecular, não é mantida a integridade das amostras; estas apresentam bolhas e deformações. As deformações ocorrem por que o polipropileno começa a fundir nesta temperatura, perdendo parte das suas características de manter a forma das amostras (função *backbone*). Além disso, o montante de ligante fundido no interior da amostra cresce substancialmente com o início da fusão do polipropileno, somando-se aos demais componentes já no estado fundido. A quantidade relativa volumétrica total do sistema ligante utilizada no âmbito do presente trabalho foi de 43% em volume, sendo que os componentes de baixo peso molecular somados representam 24,7% do volume da amostra. Os resultados dos ensaios de extração mostraram que, enquanto não ocorrer à remoção de pelo menos 75% dos componentes de baixo peso molecular (o que representa em torno de 18,52% do volume da amostra injetada), não há canais porosos em quantidade suficiente para promover a saída de todos os vapores gerados concomitantemente pelos ligantes que se encontram no estado fundido no interior da amostra; estes passam a gerar bolhas no interior da mesma. Assim sendo, as temperaturas para a extração dos componentes de baixo peso molecular (predominantemente parafina) devem ser inferiores aos 185 °C.

Com menos de 75% dos componentes de baixo peso molecular extraídos, durante o aquecimento da amostra acima de 210 °C começam a aparecer bolhas e fraturas, como pode ser visto na figura 23.



(a)



(b)

Figura 23. - Defeitos provenientes da extração incompleta dos componentes de baixo peso molecular. (a) bandeja após ensaio de extração, (b) detalhe mostrando defeitos nas amostras.

O EVA tem a temperatura de fusão próximo a do polipropileno e na ausência de plasma se degrada em constituintes sólidos que permanecem no interior das amostras. Conseqüentemente, a difusão do EVA para a superfície da amostra só é possível após a fusão do polipropileno. Devido a esses problemas, durante o aquecimento, o EVA favorece a formação de bolhas e trincas na amostra. Como a degradação causada pelo plasma ocorre na superfície e a difusão do EVA para fora das amostras é dificultada, este componente parece prejudicar a cinética de extração assistida por plasma dos componentes de baixo peso molecular quando presente no sistema ligante.

A figura 23 apresenta a perda de massa em função da temperatura, para dois valores distintos de área catódica (respectivamente 50 e 75 cm²). O tempo de tratamento de extração assistido por plasma foi de 10 horas. Pode-se notar que para o mesmo ciclo de extração, aumentando a temperatura e a área catódica, aumenta a perda de massa de ligante orgânico.

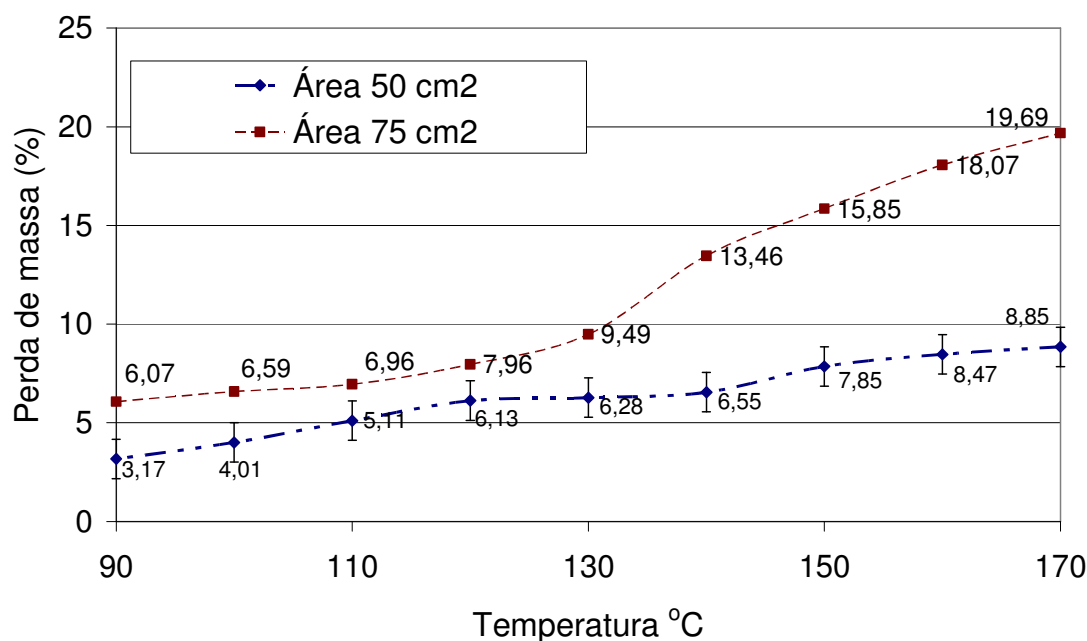


Figura 23. Evolução da remoção de ligante para diferentes temperaturas e áreas catódicas. Tempo de extração: 10 horas.

Após 130 °C houve um aumento desproporcional da perda de massa para a área catódica de 75 cm². Com o aumento da temperatura, a quantidade de ligante fundido cresce, permitindo formar, gradativamente, um filme contínuo de ligante fundido sobre a superfície externa das peças. Uma parte do filme é removida por evaporação e dissociada na atmosfera do forno, enquanto que a outra é dissociada na própria superfície da amostra; quanto maior a quantidade de elétrons (maior área catódica) maior a cinética de dissociação, gerando uma taxa de perda de massa quanto maior a área catódica

Para se evitar a ocorrência de bolhas nas peças, algumas precauções devem ser tomadas, como:

- Utilizar baixa temperatura e baixa taxa de aquecimento, principalmente na fase inicial do processo, onde a quantidade de ligante ainda é elevada e a rede de poros comunicantes (gerados pela extração) ainda é inexpressiva;
- Enquanto não houver ocorrido uma perda de massa em percentual volumétrico superior ao valor necessário para formar uma rede de poros comunicantes (valor ótimo é estimado em aproximadamente 18% a 21% de volume poroso) não é recomendado alcançar temperaturas nas quais o

polímero “back bone” inicia a se fundir (para o caso do polipropileno utilizado no presente trabalho significa aproximadamente 180 a 185°C);

4.4 - PERDA DE MASSA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO.

A figura 24 apresenta os resultados de ciclos de extração realizados em distintas temperaturas (130, 140 e 150°C) em função do tempo, para uma área catódica constante de 75 mm². Conforme esperado, a perda de massa cresce de forma aproximadamente linear com a temperatura, sendo que a inclinação da reta é maior para temperaturas maiores de processamento.

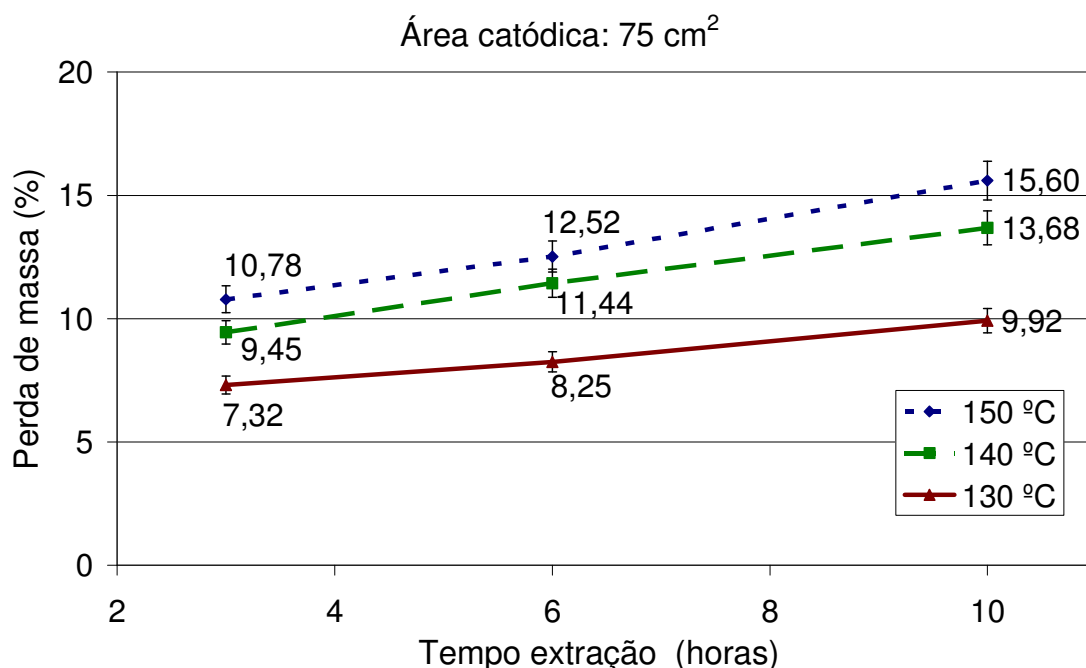


Figura 24. - Evolução da perda de massa de ligante para diferentes em função do tempo de extração para distintas temperaturas.

A figura 25 apresenta os resultados de ciclos de extração realizados em distintas temperaturas (130, 140 e 150°C) em função do tempo, para uma área catódica constante de 100 cm². Conforme pode ser observado, neste caso a taxa de extração em todas as três temperaturas distintas analisadas, é maior do que quando da utilização da área catódica menor (figura 24)

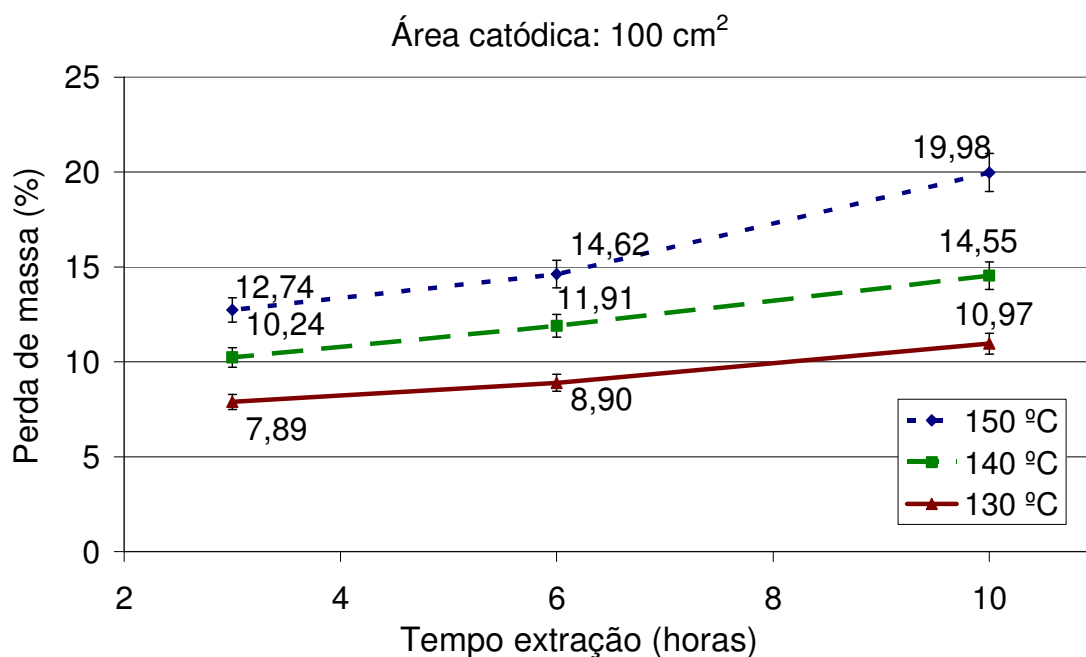


Figura 25. - Evolução da perda de massa de ligante para diferentes em função do tempo de extração para distintas temperaturas.

De acordo com os resultados obtidos com o sistema de ligantes 1, mesmo com 10 horas de patamar de extração não foi possível obter uma perda de massa dos componentes de baixo peso molecular que fosse suficiente para gerar uma rede de poros comunicantes que proporcionasse canais porosos suficientes para o polipropileno sair sem causar deformações.

4.5 - EXTRAÇÃO ASSISTIDA POR PLASMA DO SISTEMA LIGANTE 2

A figura 26 apresenta resultados da perda de massa em função da temperatura do sistema ligante 2. Os ensaios foram realizados com a área catódica de 100cm², variando a temperatura entre 110 e 180°C. Conforme esperado, observa-se que a perda de massa cresce com a temperatura do ensaio. Foi observado quando do uso do sistema de ligantes 2 que, assim como no sistema ligante 1, temperaturas superiores a 185 °C ocasionam defeitos nos corpos de prova.

Comparando os resultados apresentados na figura 26 com os obtidos com o sistema ligante 1, podemos observar que com o sistema ligante 2 ocorre maior perda de massa, confirmando o efeito negativo da presença do EVA na extração térmica e térmica assistida por plasma dos componentes de baixo peso molecular

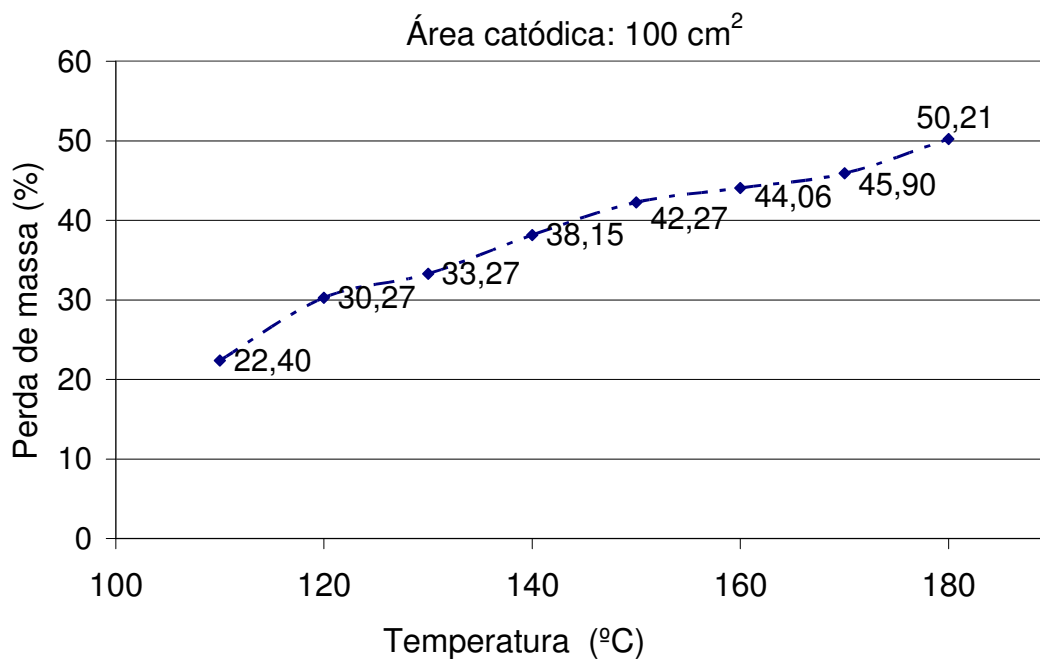


Figura 26. Perda de massa em função da temperatura do ensaio, para ensaios de extração assistida por plasma de 10 horas de duração na temperatura isotérmica.

Para mostrar a influencia da presença do plasma na extração de ligantes realizou-se ensaios nas mesmas condições de temperatura e tempo com (plasma ligado) e sem plasma (plasma desligado). Para obtenção do ciclo térmico nos ensaios com plasma desligado, foi utilizado apenas o sistema de aquecimento auxiliar resistivo. Os resultados são apresentados na figura 27.

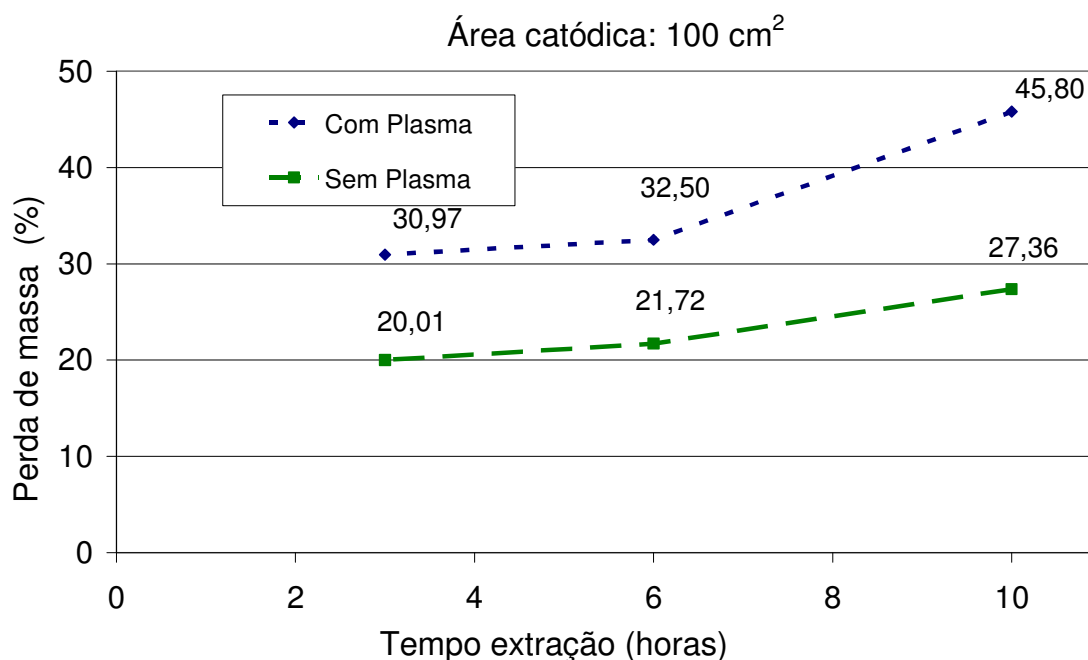


Figura 27. - Perda de massa em função do tempo de extração, para o sistema ligante 2, com a presença de plasma e sem a presença de plasma

Quando apenas o aquecimento resistivo esta ligado, temos apenas a extração da do ligante por evaporação. Quando o plasma esta presente temos uma maior extração, pois temos a contribuição de uma segunda parcela, que é a perda de massa ocasionada pela dissociação de ligante na superfície da amostra, em função de colisões inelásticas de elétrons com a superfície da amostra.

As figuras 28a e 28b mostram algumas peças de Fe2%Ni produzidas com o sistema ligante 2. A figura 28a apresenta dois tipos de falhas distintas ocorridas em peças. Nas peças que se apresentam com cor escura ocorreu à formação de fuligem, provavelmente causada pela não otimização dos parâmetros de extração. Fuligem é formada quando ocorre um excesso de transferência de energia por colisões inelásticas de elétrons, causando quebra excessiva de ligações químicas do tipo C-H (ligações entre carbono e hidrogênio). Isto pode ser evitado tanto pelo aumento de hidrogênio atômico no ambiente de processamento (produzido pela dissociação das moléculas do gás hidrogênio utilizado no reator: $H_2 + e = H + H + e$) quando pela redução da quantidade de elétrons (menor área catódica, por exemplo).

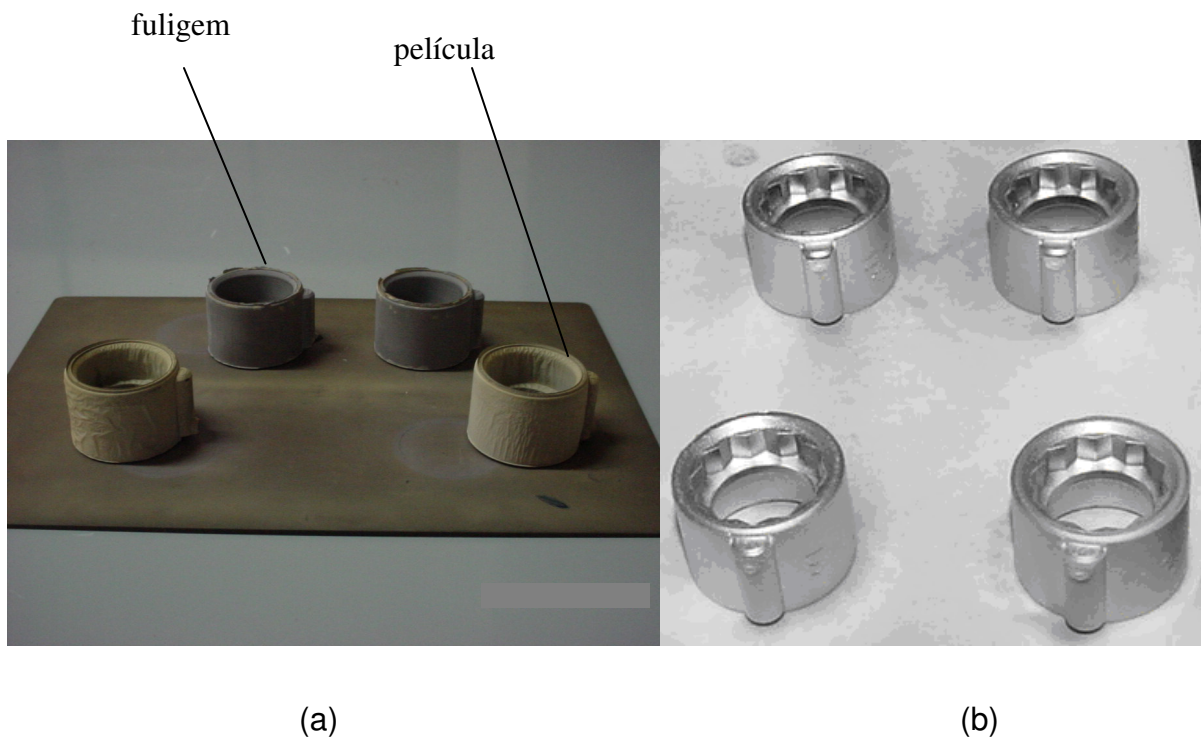


Figura 28. (a) peças em que ocorreu formação de fuligem em peças em que ocorreu a formação de uma película, só visível após a sinterização; (b) amostra sinterizada, fotografada após a remoção do filme.



Figura 29. - Detalhe de peça apresentando filme após a sua sinterização. Película quebrada, mostrando sua fina espessura.

Em outras amostras ocorreu a formação de um filme, cuja estrutura não foi possível identificar com segurança, pois o filme é observado apenas após a sinterização das amostras. Análises de espectroscopia Raman foram realizadas apenas em amostras sinterizadas e sugerem tratar-se de um filme não orgânico. Esta película não possui adesividade sendo facilmente removida das amostras após a sua sinterização e a peça apresenta aspecto normal após a remoção do filme (ver figura 28b). A figura 29 mostra o filme na peça sinterizada com aumento maior.

5 – DISCUSSÃO GERAL, SÍNTESE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

O processo de extração de ligantes assistida por plasma, como converte os ligantes orgânicos em moléculas que se apresentam na fase gasosa nas condições de processamento, mantém o reator isento de resíduos sólidos. Isto permite realizar a sinterização no mesmo equipamento e no mesmo ciclo térmico, dando prosseguimento ao aquecimento da carga, após a extração térmica, no mesmo ciclo. Assim sendo, o novo processo assistido por plasma passou a chamar-se de PADS (Plasma Assisted Debinding and Sintering). No entanto, o processo até o momento foi desenvolvido apenas para a extração do componente “back bone”, sendo que os componentes de baixo peso molecular utilizados no sistema multicomponente de ligantes continuam ainda a serem extraídos por solventes orgânicos. Assim, o presente trabalho pretendeu mostrar a viabilidade de se extrair todos os componentes do sistema ligante em processo térmico assistido por plasma, eliminando a etapa inicial de extração em solventes químicos dos componentes de baixo peso molecular.

Os resultados confirmam a viabilidade de se extrair também os componentes de baixo peso molecular no processo térmico assistido por plasma, embora o processo não se encontre ainda otimizado e carece mais pesquisa experimental. Para a realização em um único ciclo térmico é necessário otimizar não só os parâmetros de processamento, mas também a composição do sistema ligante. Os resultados obtidos no presente estudo mostram claramente que é possível aumentar a cinética de extração dos componentes de baixo peso molecular em baixas temperaturas, inferiores a temperatura de fusão do componente “back bone”, aumentando a quantidade de elétrons gerados pelo aumento da área catódica disponível por unidade de volume do reator, bem como, através de outros parâmetros do plasma.

Para extrair os componentes de baixo peso molecular evitando a geração de bolhas e outros defeitos nas peças, os resultados demonstram que se devem utilizar temperaturas baixas no início do processo, inferiores ao ponto de fusão do “back bone”, no presente trabalho 185 °C, pois no sistema ligantes estudados utilizou-se como “back bone” o polipropileno que inicia sua

fusão nesta temperatura. As amostras que foram processadas a mais de 180 °C apresentaram bolhas e deformações, devido a pouca quantidade de poros para escoamento do gás gerado no interior da exterior da peça, aliado a redução da resistência com o início da fusão do “back bone” (polipropileno). Apenas é possível avançar no processo de extração, ou seja, aquecer acima da temperatura de início de fusão do “back bone”, quando já há uma rede de poros comunicantes adequada para permitir a fácil difusão de vapores para o exterior da peça, sem causar qualquer a formação de bolhas. Tal situação é alcançada aproximadamente (resultado empírico) quando uma quantidade de ligante que corresponde a um percentual volumétrico aproximadamente acima de 18 % do volume da peça tenha sido extraída. Observar que o total do volume da peça injetada ocupado pelo ligante em geral é de 43% ou mais, do qual em geral mais da metade corresponde aos componentes de baixo peso molecular, extraídos via solvente orgânico (etapa que se deseja eliminar).

Com base nos resultados obtidos nos ensaios realizados no presente trabalho, pode-se chegar as seguintes conclusões:

- 1) O sistema ligante 2 estudado leva a maiores perdas de massa do que o sistema ligante 1, levando mais rapidamente a estrutura porosa necessária para que o polipropileno possa ser extraído evitando a formação de bolhas na peça;
- 2) Em todos os ensaios realizados ocorre um aumento da perda de massa com o aumento da área catódica no reator;
- 3) Quando ligado o plasma, a perda de massa no mesmo ciclo térmico é substancialmente maior do que na ausência de plasma, evidenciando que além da evaporação, outro mecanismo de perda de massa entra em ação. Esta perda adicional de massa pode ser atribuída à remoção por dissociação de moléculas do ligante na superfície das peças;
- 4) É possível desenvolver sistema ligante e adaptar o processo PADS para a extração assistida por plasma em ciclo térmico único de todos os componentes de um sistema ligante multicomponente.

6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base na experiência adquirida no desenvolvimento do presente trabalho podem-se fazer as seguintes sugestões para trabalhos futuros;

- 1) Estudar a origem e a estrutura do filme formada na extração dos componentes de baixo peso molecular assistida por plasma;
- 2) Estudar a densidade de elétrons presentes no ambiente de extração dentro do reator em função dos parâmetros de plasma e da área catódica.
- 3) Estudar a influencia da distância entre catodo e anodo sobre a taxa de extração de ligantes;
- 4) Estudar a influencia da distância entre catodo e amostra sobre a perda de massa das amostras;
- 5) Utilizar um sistema de medida para medição “in situ” da perda de massa durante o ensaio de extração (espectroscopia optica ou espectrmetria de massa);
- 6) Estudar novos sistemas ligantes e desenvolver sistemas específicos especialmente indicados para a extração assistida por plasma,
- 7) Determinar quais os tipos de radicais formados durante a extração dos ligantes.

Capítulo 7- BIBLIOGRAFIA

[1] MINUTH, P.K.; KUNERT, P.; MEINHARDT, D.; PETYZOLDT, F.; VELTL, G. Mechanical and Corrosion Properties of MIM Parts Produced from Blends of Gas and Water Atomised Powders. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, v.11, p.19-29, 1996.

[2] MATHIESEN, T.; MAAHN, E. Effect of Pore Morphology on the Corrosion Behavior of Sintered 316L Stainless Steel. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, v.11, p.45-55, 1995.

[3] KLEIN, A.N., MUZART, J. R. L., SOUZA, A. R., FREDEL, M. C., WENDHAUSEN, P.A.P., NASCIMENTO, R. M.(D) Process for removal of binders from parts produced by powder injection molding. USA Patent Nr. US 6,579,493 B1, 2003;

4) [2] KLEIN, A.N., MUZART, J. R. L., SOUZA, A. R., FREDEL, M. C., WENDHAUSEN, P.A.P., NASCIMENTO, R. M.(D). Plasma Process for removing a binder from parts obtained by powder injection molding. European Patent Office No. EP 1 230 056 B1, 2003.

[5] ZAPATA, W.C. Estado Atual da Metalurgia do Pó. *Metalurgia – ABM*, v.43, n.361, p.880-890, 1987.

[6] GERMAN, R. M. and CORNWALL, R. G., *The Powder Injection Molding Industry an Industry and Market Report*. Innovative Material Solution, Inc. 1997.

[7] EBENHÖCH, J. S.; KRUEGER, D.C. Typical Defects in PIM-Parts - and how they can be avoided. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, v.5, n.19, p.213-223, 1996.

[8] BOSE, A. The Technology and Commercial Status of Powder Injection Molding. *JOM*, p.26-30, 1995.

[9] Willians, B., A \$2 billion business?, *Metal Powder Report*, 57(3): p.6-7, 2002.

[10] Belhadjhamida, H., Powder Injection Molding Process and Apparatus, United State Patent Application Publication, Mold-Masters Limited, N° US 2002/0058136 A1, 2002.

[11] Bishop, I. H., Masheder, D., Binder Removal, United States Patent, AVX Limited, Paignton (GB), United States of America, N° 6,197,252 B1, 2001.

[12] Chatterjee, D. K., Ghosh, S. K., Hutchinson, W. J., Injection Molding of Fine Ceramics, United State Patent, Eastman Kodak Company, N° 6,156,246, 2000.

[13] Hullman, H.-D., Gladbach, B., Schaer, U., Schuermann, L., Wulf, B., Method for the Production of an Intermediate Product which can be Injection Molded, United State Patent, Gebrüder Loedige Maschinen-gesellschaft mit beschränkter Haftung, N° 6,234,660 B1, 2001.

[14]. Isehara, H. O., Kyoto, K. S., Fujisawa, H. Y., Hiratsuka, T. S., Chigasaki, Y. M., Polyamide Base Binder for use in Metal Powder Injection Molding Process, United State Patent, Sanwa Chemical Industry Co., Ltd., N° 5,002,988, 1991.

[15] Meinhardt, H., Meyer, B., Knuwer, M., Fister, D., Wiezoreck, W., Process for the Production of Composite Components by Powder Injection

Molding, and Composite Powders Suitable for this Purpose, United State Patent Application Publication, Bayer Corporation, Nº US 2002/0068005 A1, 2002.

[16] Schenectady, F. J. K., Schenectady, S. M. D., Method for Removing Volatile Components from Gel-Cast Ceramic Article, United State Patent Application Publication, General Electric Company, Nº US 2002/0109249 A1, 2002.

[17] Seyama, Y., Shimizu, Y., Iijima, S., Raw Material for Injection Molding, United State Patent, Fujitsu Limited, Nº 5,741,833, 1998.

[18] Seyama, Y., Shimizu, Y., Iijima, S., Raw Material For Injection Molding, United State Patent Application Publication, Staas & Halsey LLP, Nº US 2001/0049412 A1, 2001.

[19] Suzuki, K., Fukushima, T., Binder for Injection Molding of Metal Powder or Ceramic Powder and Molding Composition and Molding Method wherein the same is used, United States Patent, Yamaha Corporation (JP), United States of America, Nº 6,671,360 B1, 2001.

[20] Tang, X., Polymeric Binder, United States Patent, Rhom and Haas Company, Philadelphia, Pa., United States of America, Nº 5,599,890, 1997.

[21] Walpole, F. D. M., Hanson, S. C., Precision Powder Injection Molded Implant with preferentially Leached Texture Surface and Method of Manufacture, United State Patent, Johnson & Johnson Professional, Inc., United States of America, Nº 6,022,509, 2000.

[23]. Yang, X., Petcavich, R. J., Powder and Binder Systems for Use in Metal and Ceramic Powder Injection Molding, United State Patent, Planet

[24] KLEIN, A. N., Processamento de Materiais a Partir do Pó. Monografia para concurso de Professor Titular da UFSC. Florianópolis, 1992

- [25] GERMAN, R. M., Powder Metallurgy Science, 2nd ed. Metal Powder Industries Federation, Princeton, 1994
- [26] CHIAVERINI, V. Metalurgia do Pó. São Paulo, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2001. 334p.
- [27] EPMA, Metalurgia, v.72, n.4, 1995.
- [28] BOSE, A. The Technology and Commercial Status of Powder Injection Molding. JOM, p.26-30, 1995.
- [29] KULKARNI, K.M. Dimensional Precision of MIM Parts under Production Conditions. The International Journal of Powder Metallurgy, v.33, n.4, p.29-41, 1997.
- [30] THÜMMLER, F., OBERACKER, R. An Introduction to Powder Metallurgy. London: The Institute of Materials, 1993.
- [31] PASCOALI, S. Retenção da forma variando a morfologia da partícula na Moldagem por Injeção de Pós do Aço Inoxidável 316L. 2001. 87 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [32] NÓBREGA NETO, S.C. Estudo da Cinética de Sinterização e Evolução Microestrutural de Ligas Fe-Ni-P Injetadas. 2001. 137 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- [33] GERMAN, R.M. Technological Barriers and Opportunities in Powder Injection Molding. Powder Metallurgy International, v.25, n.4, p.165-169, 1993
- [34] GERMAN, R. M. and BOSE, A., Injection Molding of Metals and Ceramics. Metal Powder Industries Federation, Princeton, 1997

[35] THÜMMER, F. and OBERACKER, R. An Introduction to Powder Metallurgy. The Institute of Materials, 1993.

[36] LOGRASSO, B.K.; GERMAN, R. Thermal Debinding of Injection Molded Compacts. Powder Metallurgy International, v.22, n.1, p.17-22, 1990.

[37] Edirisinghe, M. J., Evans, J. R. G., Review: Fabrication of engineering ceramics by injection moulding. I. Materials selection, International Journal of High Technology Ceramics, 2(1): p.1-31, 1986.

[38] RAMAN, R.; SLIKE III, W. and GERMAN, R. M. Experimental evaluation of the mixing process for the preparation of feedstock for powder injection molding. Ceramic Engineering Science Procedure, v. 14, n. 11-12, p. 166-186, 1993.

[39] EVANS, J. R. G. Injection moulding of fine ceramics. Advanced Ceramic Processing and Technology – Processing of Ceramics, Part I, Ed. Noyes, p. 215-254, 1990.

[40] MUTSUDDY, B. C. Injection molding. Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses, v. 4, ASM international, 1991.

[41] RAMAN, R.; SLIKE III, W. and GERMAN, R. M. Experimental evaluation of the mixing process for the preparation of feedstock for powder injection molding. Ceramic Engineering Science Procedure, v. 14, n. 11-12, p. 166-186, 1993.

[42] NOGUEIRA, R. E. F. Q.; EDIRISINGHE, M. J. and GAWNE, D. T. Fabrication of engineering ceramics by injection moulding a suspension with optimum powder properties, part II: Mechanical properties and wear behaviour. Journal of Materials Science, v. 28, p. 4821-4828, 1993.

[43] MUTSUDDY, B. C. and FORD, R. G. Ceramic injection molding, 1 ed., Materials Technology Series, Chapman & Hall, NY, 1995.

[44] GERMAN, R.M. Powder Injection Molding. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1990

[45] KIPPHUT, C.M.; GERMAN, R.M. Powder Selection for Shape Retention in Powder Injection Molding. The International Journal of Powder Metallurgy, v.27, n.2, p.117-124, 1991.

[46] RUSSO, L.S.; FINN, C.W.P.; OLSON, R.K. Analysis of Macroscopic Properties in 316L Stainless Steel - Multicomponent Binder, MIM Specimens using Image Analysis Software. Advances of Powder Metallurgy and Particulate Materials, v.5, n.19, p.115-125, 1996.

[48] PISCHANG, K.; HUETTICH, S. Sintering Parameter and Debinding Process of Carbonylic Iron/ABS - Binder Feedstock. Advances of Powder Metallurgy and Particulate Materials, v.5, n.19, p.133-140, 1996.

[49] HWANG, K. S.; TSOU, T. H. Thermal Debinding of Powder Injection Molded Parts: Observations and Mechanisms. Metallurgical Transactions A, v.23A, p.2775-2782, 1992.

[50] KLEIN, A. N. e equipe., Desenvolvimento de Tecnologia de Extração de Ligantes e Sinterização por Plasma. Projeto FINEP n° 21 01 0493 00, Relatório Final. 2004

[51] MUZART, J. L. R.; KLEIN, A. N.; FUSÃO, D.; PAVANATI, H. C.; WENDHAUSEN, P. A. P., Tecnologia de Plasma Aplicada à Metalurgia do Pó. Caderno Técnico. Metalurgia e Materiais. Dez. 2004

[52] WENDHAUSEN, P. A. P.; FREDEL, M. C.; BINDER, C.; NASCIMENTO, R. M.; RISTOW, W.; PEDRONI, V., Industrial Plasma Reactor for Processing MIM Parts. Anais do "European Congress on Powder Metallurgy 2001". Nice, França

[53] MACHADO, R., RISTOW Jr. W., ALBA, P. R., KLEIN, A. N., WENDHAUSEN, P. A. P., FUSÃO, D., Plasma Assisted Debinding and Sintering

(PADS) – Metal Injection Molding Application. PETHEC 2005. Costa do Sauipe. 2005

[54] NÓBREGA NETO, S.C. Estudo da Cinética de Sinterização e Evolução Microestrutural de Ligas Fe-Ni-P Injetadas. 2001. 137 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

[55] BORGES, P. C. Resistência à Corrosão de Aços Sinterizados e Sinterizados tratados por Plasma. 1998. 199 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

[56] MUZART, J. L. R.; BATISTA, V. J. B.; FRANCO, C. V.; KLEIN, A. N. Plasma Sintering of AISI 316L Stainless Steel : The Influence of Processing Cycle on the Sample Density. Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, v.3, 1997.

[57] CHAPMAN, B. Glow Discharge Processes. Ed. John Wiley & Sons, New York – EUA, 1980.

[58] EDENHOFER, B. Physical and Metallurgical Aspects of Ion Nitriding. Heat Treatment of Metals, p. 23-28, 1974.1.

[59] FRIDMAN, A., KENNEDY, L.A. Plasma Physics and Engineering. Ed. Taylor & Francis, New York, 2004.

[60] BOGAERTS, A., NEYTS, E., GIJBELS, R., MULLEN, J.V.D. Gas Discharge and Others Applications. Spectrochimica Acta part B, p. 609-658, 2002.

[61] ALVES JR., C. Nitretação a Plasma: Fundamentos e Aplicações, Ed. UFRN, Natal, 2001.

[62] AMERICAN SOCIETY OF METALS. Engineering Surface. In: Metals Handbook, vol. 5, p. 2535, 1994.

[63] MARTINS, S. T., Extração via plasma de ligantes de peças metálicas moldadas por injeção. Dissertação de Mestrado. PGMAT, UFSC, Florianópolis, 1999

[64] SANTOS, M. A., Estudo da Remoção de Ligantes Orgânicos em Amostras Produzidas por Injeção de Pós-Metálicos usando Descargas Elétricas. Tese de Doutorado. PGMAT – EMC – UFSC. Florianópolis, 2002

[65] SANTOS, M. A.; PIAZZALUGA, M.; MALISKA, A. M.; KLEIN, A. N.; MUZART, J. L. R., Plasma Debinding and Pré-Sintering of Injected Parts. Materials Research, vol 7, No 3; 505 – 512, 2004
